



EESTI MAAÜLIKOOL

Veterinaarmeditsiini ja loomakasvatuse instituut

Liina Mälgand

**MEMBRAANTEHNOLOOGIATE KASUTAMINE HAPU VADAKU
DEMINERALISEERIMISEKS**

DEMINERALIZATION OF ACID WHEY BY USING MEMBRANE
TECHNOLOGIES

Magistritöö

Liha- ja piimatehnoloogia õppekava

Juhendajad: dotsent Ivi Jõudu, *PhD*

lektor Tauno Mahla, *MSc*

peaspetsialist Hannes Mootse, *MSc*

Tartu 2018

Eesti Maaülikool		Magistritöö lühikokkuvõte	
Kreutzwaldi 1, Tartu 51014			
Autor: Liina Mälgand		Õppekava: Liha- ja piimatehnoloogia	
Pealkiri: Membraantehnoloogiate kasutamine hapu vadaku demineraliseerimiseks			
Lehekülgi: 70	Jooniseid: 21	Tabeleid: 7	Lisasid: 0
Osakond: Toiduteaduse ja toiduainete tehnoloogia õppetool			
Uurimisvaldkond: Toiduainete ja jookide tehnoloogia T430			
Juhendajad: Ivi Jõudu, <i>PhD</i> ; Tauno Mahla, <i>MSc</i> ; Hannes Mootse, <i>MSc</i>			
Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu 2018			
<p>Hapu vadak on kohupiima või kodujuustu tootmise käigus tekkiv väärtuslik kõrvalsaadus, mille kasutamine kõrge happesuse ja suure mineraalainesisalduse tõttu on limiteeritud. Vadaku omaduste parandamiseks, eesmärgiga võimaldada selle otsest väärindamist inimtoiduks, on töötatud välja mitmeid demineraliseerimise meetodeid.</p> <p>Antud töö eesmärkideks oli selgitada välja membraantehnoloogiate ja nende kombinatsioonide mõju nii vadaku üldisele mineraalainesisaldusele kui ka peamiste mineraalelementide sisalduste vähendamisele. Lisaks, uurida eelnevate filtratsioonide mõju elektrodialüüsi efektiivsusele ning selgitada välja efektiivseimad meetodid vadaku üldise mineraalainesisalduse vähendamiseks, arvestades seejuures ka mitmevalentsete ionide minimaalset eemaldust.</p> <p>Püstitatud eesmärkide saavutamiseks viidi läbi filtratsioonikatsed, kasutades erinevaid membraantehnoloogiaid ning nende kombinatsioone. ELD katsemeetodi käigus rakendati ainult elektrodialüüsi, NFED käigus kasutati nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi ning NDFED puhul kasutati nano- ja diafiltratsiooni ning elektrodialüüsi. Demineraliseerimise efektiivsuse hindamiseks teostati elektrijuhtivuse, mineraalaine- ning kuue mineraalelemendi (Cl, K, Na, P, Mg, Ca) sisalduse analüüsid.</p>			

Katsete käigus saadud tulemustest selgus, et nanofiltratsiooniga eemaldati vadaku kuivainest 12% ning diafiltratsiooniga 9% mineraalainetest. Nimetatud meetodeid kombineerides eemaldati mineraalelemente vastavas järjestuses: $K > Cl > Na > Ca > P$, Mg seevastu aga kontsentreerus 26%. Seega on nano- ja diafiltratsioon efektiivsed eelkõige ühevalentsete ionide eemaldamiseks.

Eelnevate filtratsioonide mõju uurimisel elektrodialüüsiga demineraliseerimise efektiivsusele selgus, et nii nanofiltratsioon kui nano- ja diafiltratsiooni kombineerimine avaldasid negatiivset mõju elektrijuhtivuse langusele ja demineraliseerimise kiirusele. Samuti leiti, et mida suurem on lähtematerjali mineraalainesisaldus kuivaines, seda kiiremini langeb elektrijuhtivus ($r=0,98$; $p=0,11$) ning seda suurem on mineraalainesisalduse langus ($r=0,90$; $p=0,28$).

ELD, NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüsidel olid mineraalainesisalduste vähenemised vastavalt 86,3%, 88,0% ja 50,0%, kusjuures igal katsemeetodil teostatud elektrodialüüsiga eemaldati mineraalelemente järgnevalt: $Cl > Ca > K > Mg > P > Na$. Samas järjestuses eemaldati mineraalelemente ka kokkuvõtvalt katsemeetodite käigus.

Kokkuvõttes saavutati katsemeetodite käigus järgnevad demineraliseerimisastmed: ELD 89,1%, NFED 89,3%, NDFED 58,2%, kusjuures NFED kasuks räägib suurim soolasuse ($Na^+ + Cl^-$ ionide) vähenemine – 88,2% (ELD puhul 82,5%). Kuigi nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimine andis demineraliseerimises parima tulemuse, ei pruugi nanofiltratsiooni lisamine elektrodialüüsile olla majanduslikult otstarbekas. Sellest hoolimata selgus, et NFED meetodil saadud vadak sobiks kõige paremini nii mineraalainesisalduse kui mitmete mineraalelementide sisalduse poolest DEMI 90 vadakupulbri valmistamiseks.

Efektiivseim meetod vadaku optimaalse mineraalainesisalduse vähendamiseks, eemaldades sealjuures minimaalses koguses mitmevalentseid ioone, oli NFED, kus nanofiltratsioonile järgneb elektrodialüüs kuni lähtematerjali elektrijuhtivus on langenud 4 mS/cm-ni. Sealjuures eemaldati 47% mineraalaineid, 23% magneesiumi ning 53% kaltsiumi. Saadud vadak sobiks kasutamiseks näiteks vadaku jookide toorainena.

Märksõnad: vadak, nanofiltratsioon, diafiltratsioon, elektrodialüüs, mineraalelemendid

Estonian University of Life Sciences		Abstract of Master’s Thesis	
Kreutzwaldi 1, Tartu 51014			
Author: Liina Mälgand		Speciality: Meat and Dairy Technology	
Title: Demineralization of acid whey by using membrane technologies			
Pages: 70	Figures: 21	Tables: 7	Appendixes: 0
Department: Chair of Food Science and Technology			
Field of research: Food and drink technology T430			
Supervisors: Ivi Jõudu, <i>PhD</i> ; Tauno Mahla, <i>MSc</i> ; Hannes Mootse, <i>MSc</i>			
Place and date: Tartu 2018			
<p>Acid whey is a valuable by-product from curd and cottage cheese production. Its valorising is limited due to the high acidity and ash content. To improve whey characteristics, many demineralization methods are developed in order to enable its use in human food.</p> <p>The purpose of this study was to evaluate the effects of membrane technologies and their combinations, not only for the overall ash content reduction of whey but also the reduction of the content of different mineral elements. Furthermore, to evaluate the effects on previous filtrations of the efficiency of demineralization rate of electrodialysis. In addition, to find out the most efficient methods for decreasing the ash content of whey, while considering also the multivalent ions minimal removal.</p> <p>To achieve these aims, membrane filtration experiments were carried out, using different membrane technologies and their combinations. There were three methods used – in ELD method electrodialysis was used, in NFED method both nanofiltration and electrodialysis were used and in NDFED method electrodialysis was used in addition to nano- and diafiltration. To evaluate demineralization effectiveness, conductivity, ash and six mineral elements (Cl, K, Na, P, Mg, Ca) contents were measured.</p>			

The results of the experiment showed that nanofiltration removed 12% and diafiltration 9% minerals of the dry matter from whey. By combining these methods, the mineral elements were removed by the following order: $K > Cl > Na > Ca > P$. Thereby, Mg was concentrated by 26%. Therefore, nano- and diafiltration are effective primarily for removing monovalent ions.

Previous filtrations affected the efficiency of demineralization of electrodialysis. It was revealed that both nanofiltration and combination of nano- and diafiltration had a negative effect on the decrease of conductivity and demineralization velocity. It was also found that the higher the ash content was of the source material in the dry matter, the faster the electrical conductivity decreased ($r=0,98$; $p=0,11$) and also the higher the ash content decrease was ($r=0,90$; $p=0,28$).

In electrodialysis of ELD, NFED and NDFED methods, the ash contents decreased respectively by 86,3%, 88,0% and 50,0%, wherein in each electrodialysis methods' mineral elements were removed as follows: $Cl > Ca > K > Mg > P > Na$. In the same sequence, all mineral elements were also removed in during all the methods.

In summary, the following demineralization steps were achieved during different methods: ELD 89,1%, NFED 89,3%, NDFED 58,2%, whereas in NFED method the salinity decreased by ($Na^+ + C^-$ ions) 88,2% (ELD 82,5%). Although, the combination of nanofiltration and electrodialysis gave the best results in demineralization, addition of nanofiltration to electrodialysis may not be economically beneficial. Nonetheless, it became clear that demineralized whey derived from the NFED method should be the best for the production of DEMI 90 whey powder, as in both ash content and the number of mineral elements.

The most effective method for reducing the optimum amount of whey ash content, while removing only minimum amount of multivalent ions was NFED, where nanofiltration is followed by electrodialysis until the conductivity of the source material has dropped to 4 mS/cm. Therefore 47% of ash, 23% of magnesium and 53% of calcium was removed, resulting that this demineralized whey is suitable for use as a raw material for whey drinks.

Keywords: whey, nanofiltration, diafiltration, electrodialysis, mineral elements

SISUKORD

KASUTATUD LÜHENDID JA TÄHISED	8
SISSEJUHATUS	9
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1. Vadak – tüübid ja koostis.....	10
1.1.1. Mineraalained ja nende mõju maitseomadustele.....	11
1.1.2. Vadakuvalgud, nende omadused ja väärtuslikkus.....	11
1.2. Vadaku tekkekogused ja sellega seotud problemaatika.....	12
1.3. Vadakutooted	13
1.3.1. Vadakujoogid	14
1.4. Membraantehnoloogiate kasutamine hapu vadaku demineraliseerimisel	15
1.4.1. Nanofiltratsioon	16
1.4.2. Diafiltratsioon.....	18
1.4.3. Nano- ja diafiltratsiooni efektiivsus ja seda mõjutavad tegurid	19
1.4.4. Elektrodialüüs ja selle põhimõte	20
1.4.5. Elektrodialüüsi efektiivsus ja seda mõjutavad tegurid	24
1.4.6. Membraanfiltreerimise tehnoloogiate kombineerimine	26
2. MATERJAL JA METOODIKA	28
2.1. Katsetel kasutatav tooraine	28
2.2. Katseskeem ja proovide kogumine	29
2.2.1. Katseskeem.....	29
2.2.2. Proovide kogumine.....	31
2.3. Nano- ja diafiltratsioon teostamise meetoodika	32
2.4. Elektrodialüüsi teostamise meetoodika	34
2.5. Keemilised analüüsid	37
2.6. Filtreerimise efektiivsuse hindamine	38
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	39
3.1. Katsetel kasutatud vadaku üldkoostisnäitajad	39
3.2. Vadaku kuivaine- ja mineraalainesisalduse muutused	39
3.3. Nano- ja diafiltratsioonil toimunud muutused mineraalelementide sisaldustes ...	43
3.4. Elektrodialüüsil toimunud muutused	45
3.4.1. Elektrijuhtivuse ja pH muutused	45
3.4.2. Mineraalelementide sisalduste muutused	47

3.5. Elektrodialüüsi läbiviimise optimaalne aeg sõltuvalt toorainest	54
3.6. Mineraalne- ja mineraalelementide sisalduste vähenemised erinevatel katsemeetoditel	57
4. KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED	60
KASUTATUD KIRJANDUS	63
Summary.....	68

KASUTATUD LÜHENDID JA TÄHISED

UF – ultrafiltratsioon

NF – nanofiltratsioon

DF – diafiltratsioon

ED – elektrodialüüs

ELD – katsemetoodika, kus kasutati elektrodialüüsi

NFED – katsemetoodika, kus kasutati nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi

NDFED – katsemetoodika, kus kasutati nano- ja diafiltratsiooni ning elektrodialüüsi

SISSEJUHATUS

Hapu vadak on kohupiima või kodujuustu tootmise käigus tekkiv väärtuslik kõrvalsaadus, sisaldades toitainetest kõige suuremas koguses laktoosi, vadakuvalke ning mineraalaineid (Jelen 2002: 2740). Hapu vadaku kõrge happesuse ja suure mineraalainesisalduse tõttu (ligikaudu 12% kuivainest), mis muudab selle maitse ebameeldivalt soolaseks, on selle kasutamine toiduainetes limiteeritud (Evdokimov *et al.* 2015: 41).

Vadaku kõrge orgaanilise aine sisalduse tõttu (A. K. Singh, K. Singh 2012: 84) peetakse seda üheks kõige suuremaks saastavaks toiduainetööstuse kõrvalproduktiks, mille kõrvaldamine jäätmena põhjustab tõsiseid probleeme keskkonnale (Smithers 2008 ref Božanic *et al.* 2014: 1; A. K. Singh, K. Singh 2012: 84). Kuna vadaku tekkekogused on kasvutrendis (Affertsholt 2009: 4) ning toiduainetööstuse praegune suund keskendub toiduainete tervist-edendavatele omadustele (Jelen 2002: 2744), on järjest enam töötatud välja tehnoloogiaid vadaku omaduste parandamiseks (Djuric *et al.* 2004: 321).

Levinuimaks meetodiks hapu vadaku omaduste parandamiseks on demineraliseerimine, kasutades membraantehnoloogiaid (Roman *et al.* 2009: 289; Bazinet 2005: 308). Seeläbi on võimalik eraldada vadakust erinevas koguses nii mineraalaineid kui erinevaid mineraalelemente, sõltuvalt sellest, mis toote tegemiseks demineraliseeritud vadakut kasutama hakatakse.

Käesoleva magistritöö eesmärgid on järgmised:

Teostada vadakuga demineraliseerimise katsed, sealjuures selgitada välja:

- membraantehnoloogiate ja nende kombinatsioonide mõju nii vadaku üldisele mineraalainesisaldusele kui ka peamiste mineraalelementide sisalduse vähendamisele;
- eelnevate filtratsioonide mõju elektrodialüüsi efektiivsusele;
- efektiivseim meetod vadaku üldise mineraalainesisalduse vähendamiseks;
- efektiivseim meetod, kus vadaku optimaalse mineraalainesisalduse vähendamiseks on eemaldatud minimaalses koguses mitmevalentseid ioone.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Vadak – tüübid ja koostis

Vadak on juustu, kohupiima või kaseiini tootmise kõrvalsaadus, mis jaguneb sõltuvalt kasutatavast töötlemise tehnoloogiast mitmeks tüübiks (Božanic *et al.* 2014: 1). Esimest tüüpi vadak saadakse juustu tootmisel, kasutades kaseiini kalgendamisel laapi, või tööstuslikul kaseiinitoodete tootmisel, kasutades kaseiini kalgendavaid ensüüme, näiteks kümosiini. Kasutades laapi, hakkab kaseiin kalgenema pH 6,5 juures, mille tulemusena saadakse magus vadak. Teist tüüpi vadak, hapu vadak, saadakse kaseiini kalgendamisel orgaaniliste või mineraalsete hapetega valmimata juustude, nagu kohupiima ja kodujuustu või enamuse tööstusliku kaseiini tootmisel. (Jelen 2002: 2740)

Vadak sisaldab ligikaudu 50% piimas olevatest toitainetest (de Wit 2001: 15), millest kõige suurema osa nii magusa kui hapu vadaku puhul moodustab laktoos (~70-72% kuivainest), mineraalained (~12-15% kuivainest) ning vadakuvalgud (~8-10% kuivainest) (Jelen 2002: 2740). Peamised erinevused magusa ja hapu vadaku vahel on viimase suurem mineraalainete-, kaltsiumi-, fosfori-, piimhappe- ja laktaadisisaldus (tabel 1).

Tabel 1. Vadaku koostis (Jelen 2002: 2740; Theoleyre, Gula 2004: 1)

Koostisosa	Magus vadak	Hapu vadak
Kuivaine, g/l	63-70	63-70
Laktoos, g/l	46-52	44-46
Valgud, g/l	6-10	6-8
Piimhape, g/l	2,0	6,4
Vitamiinid, mg/l	7,5	7,0
Mineraalained, g/l	5,0	7,0
Kaalium, mg/l	1440	1440
Kloriid(id), mg/l	1100	1100
Kaltsium, mg/l	550	1020
Fosfaadid, mg/l	470	640
Naatrium, mg/l	470	470
Magneesium, mg/l	60	90

Hapu vadaku kõrgema mineraalainesisalduse põhjuseks on kaltsiumi ja fosfori vabanemine kaseiini mitsellidest piima hapestumise käigus (de Wit 2001: 15). Suurem kaltsiumisisaldus hapus vadakus on põhjustatud sellest, et kaseiini happelise koagulatsiooni tõttu muutub kolloidne kaltsium paremini lahustuvaks, liikudes vadakusse (Jelen 2002: 2740).

1.1.1. Mineraalained ja nende mõju maitseomadustele

Mineraalainesisaldus magusas vadakus on 0,5 g/l ning hapus vadakus 0,7 g/l (Theoleyre, Gula 2004: 1). Vadaku küllaltki kõrge mineraalainesisaldus, mis on umbes 12-15% kuivainest (Jelen 2002: 2740), limiteerib selle kasutamist inimtoiduainetes. Seda eelkõige hapu vadaku puhul – põhjuseks selle kõrge happesus ja rohke mineraalainete sisaldus (Evdokimov *et al.* 2015: 41), mis muudab selle töötlemise kondenseerimise ja kuivatamise teel keeruliseks (Dec, Chojowski 2007: 322). Kõrge happesus ning mineraalainete rohkus mõjutavad märkimisväärselt ka vadaku maitset (de Wit 2001: 25), muutes selle ebameeldivalt soolaseks.

Nimetatud põhjustel on välja töötatud mitmeid tehnoloogiaid vadaku omaduste parandamiseks, eesmärgiga võimaldada selle otsest kasutamist inimtoidus (Djuric *et al.* 2004: 321). On leitud, et vähendades vadaku mineraalainesisaldust 50-55% võrra, mille käigus võib tiitritav happesus langeda 50%, on piisav, eemaldamaks vadaku happelist maitset (Williams *et al.* 1980: 4; Evdokimov *et al.* 2015: 41).

1.1.2. Vadakuvalgud, nende omadused ja väärtuslikkus

Vadakuvalgud ei ole tundlikud ensüümi aktiivsusele ega hapetele, mistõttu lähevad need traditsioonilisel juustu tootmisel peaaegu täielikult vadakusse (Tratnik 1998 ref Jeličić *et al.* 2008: 259). Lisaks denatureeruvad need kergesti temperatuuri mõjul ega ole tundlikud Ca^{2+} suhtes. Vadakuvalkudel on ka suurepäraseid funktsionaalsed omadused – hea lahustuvus, madal viskoossus, geelistumise ja emulgeerivad omadused (Jeličić *et al.* 2010 ref Božanic *et al.* 2014: 2).

Toitumise poole pealt on vadakuvalgud vadakus sisalduvatest komponentidest kõige väärtuslikumad. Need koosnevad termotundlikest fraktsioonidest, milleks on β -laktoglobuliin (β -Lg), α -laktalbumiin (α -La), vere seerumalbumiin ja immuunoglobuliin ning termostabiilsest proteo-peptoonist. Vadakuvalkudel on erinevalt mitsellaarse struktuuriga kaseiinist kompaktne globulaarne struktuur, samuti erinevad vadakuvalgud ja kaseiin teineteisest ka üsna erineva aminohappelise koostise poolest. Nimelt on vadakuvalkudel väiksem fraktsioon glutamiinhapet ja proliini, kuid suuremas osas väävlit, mis sisaldab aminohappe jääkidest tsüsteiini ja metioniini. (*Ibid.*: 2)

Võrreldes teiste valkudega on vadakuvalgud toiteväärtuselt kõige väärtuslikumad valgud, sisaldades suures kontsentratsioonis asendamatuid aminohappeid, eriti lüsiini, tsüsteiini ja metioniini ning suurel hulgal ka tsüstiini. Just aminohappelise koostise tõttu on vadakuvalkudel kõrgem bioloogiline väärtus võrreldes teiste loomset päritolu valkudega – vadakuvalkude aminohappelist koostis peetakse paremaks ka muna aminohappelisest koostisest, kuigi viimast on pikka aega peetud referentsvalguks. Kuna vadakuvalkused on lihtsam seedida kui kaseiini, kasutatakse neid näiteks imikutoitudes, piimatoodetes või muudes toiduainetes toiteväärtuse tõstmiseks. (*Ibid.*: 2) Lisaks on vadakuvalkudel antimikroobsed, viirusevastased ja antioksüdatiivsed omadused, mis pakuvad kaitset vähi ja südamehaiguste vastu, olles samuti abiks ka immunsüsteemi tugevdamisel (Tsakali *et al.* 2010: 1).

1.2. Vadaku tekkekogused ja sellega seotud probleematika

Vadakul on kõrge orgaanilise aine sisaldus (A. K. Singh, K. Singh 2012: 84) ning sellest põhjustatuna kõrge biokeemiline (BHT=35 000 mg O₂/l) ja keemiline hapnikutarve (KHT=> 60 000 mg O₂/l). Sellel põhjusel peetakse vadakut üheks kõige suuremaks saastavaks toiduainetööstuse kõrvalsaaduseks (Smithers 2008 ref Božanic *et al.* 2014: 1). Vadakust vabanemine jäätmena on problemaatiline, põhjustades tõsiseid probleeme keskkonna saastatuses (A. K. Singh, K. Singh 2012: 84). Selle vältimiseks on vadaku utiliseerimiseks tehtud ettekirjutusi – Eestis on seadusega lubatud vadaku kasutamine väetisena juhul kui see lahjendada veega vahekorras 1:1 ning laotada seda ühe hektari kohta kuni 30 tonni aastas (Veeseadus 2001, määrus 288, §13).

Tekkiva vadaku kogused on aga järjest kasvutrendis – hetkel on ülemaailmne vadaku tekkekoguse suurenemine ligikaudu 2%. 2008. aastal tekkis vadakut 186 miljonit tonni (Affertsholt 2009: 4), kuid käesolevaks aastaks on see tõusnud arvutuslikult juba peaaegu 227 miljoni tonnini. Põhjus seisneb üldises juustutootmise kasvus – kui 2015. aastal toodeti ülemaailmselt 9,9 miljonit tonni juustu, siis ennustatavalt toodetakse 2026. aastaks üle 11 miljoni tonni juustu aastas (The Statistics Portal 2018).

Vadaku tekkekogused on kasvavas trendis ka Eestis. Eesti Statistikaameti andmete põhjal on aastatega kasvanud nii juustu kui kohupiima tootmine, mille tulemusena on kasvanud ka magusa ja hapu vadaku tekkekogused – võrreldes 2000. aastat ja 2013. aastat, selgub, et vadaku aastane kogus on tõusnud 132 tuhandelt tonnilt 313 tuhande tonnini. (Eesti Statistika Andmebaas 2015)

Jelen 2002. aastal avaldatud artikli alusel töödeldakse erinevateks toodeteks umbes 70% tekkivast vadakust, ülejäänud vadak söödetakse sigadele, suunatakse põldudele väetiseks või veekogudesse (2002: 2739). Vadaku poolt tekitatava reostuskoormuse vähendamiseks, peaks seda töötleva rohkem erinevateks toodeteks (Gupte, Nair 2010: 855).

1.3. Vadakutooted

Toiduainetööstuse praegune trend, mis keskendub traditsiooniliste või uudsete toiduainete tervist-edendavatele omadustele, on avanud uusi võimalusi vadaku-põhistele toodetele (Jelen 2002: 2744), kuna üha enam hakatakse mõistma vadaku koostisosade tähtsust. (Mathur, Shakani 1979 ref Alsaed 2013: 1). See võib olla ka põhjuseks, miks suurimas kasvutrendis toodetavatest vadakutoodetest on just kõrge lisandväärtusega tooted nagu 80%-lise valgusisaldusega kontsentraat, vadakuvalgusolaat, ja –hüdrolüsaat (Affertsholt 2009: 8).

Põhiline protsess, mida vadaku töötlemisel kasutatakse, on kuivatamine – 70% vadakust töödeldakse sel viisil pulbriks. Kuigi pulbritootmise eeliseks on jääkide mitte tekkimine, on sellel ka mitmeid puudusi – suur finantsiline investering seadme parki, kõrge energiatarbimine protsessi käigus, pulbri suhteliselt madal müügihind võrreldes kontsentraadiga. Pulbri lisamine toiduainetesse omab mitmeid eeliseid – lisaks sensoorsete omaduste – maitse, lõhna ja tekstuuri parandamisele, on sellel positiivne mõju ka

füüsikalistele omadustele nagu vahu moodustamisele ning veesidumisvõimele. (Caric 1990 ref Božanic *et al.* 2014: 3) Kuna hapust vadakust valmistatud pulber sisaldab suurel hulgal mineraalaineid – kuni 15% (FAO 1995: 2), on mõnede toiduainete puhul eelistatud kasutada demineraliseeritud vadakupulbrit, vastasel juhul ilmneb tootele tajutav soolane maitse (Burling 2002: 2745). Pulbri kujul esineb vadakutoodetest veel vadakuvalgukontsentraate, –isolaate ja –hüdrolüsaate ning lisaks laktoosipulbrit (Affertsholt 2009: 4).

Vadakus sisalduvat valku on võimalik eraldada ka mitmeteks fraktsioonideks, milledeks põhiliselt on laktoferriin, α -laktalbumiin ja β -laktoglobuliin. Samuti saab vadakus olevat laktoosi kasutada sellest derivaatide, näiteks galaktoosi, laktuloosi, laktitooli jm tootmiseks. (*Ibid.*: 4)

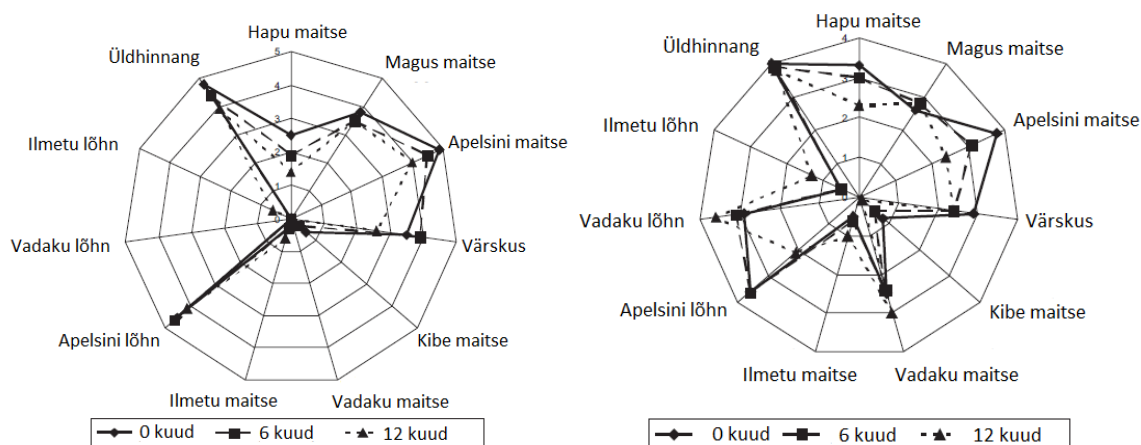
Eelpool nimetatud vadakust valmistatud tooteid lisatakse mitmetele teistele toiduainetele, milledeks põhiliselt on pagari- ja kondiitritooted, šokolaaditooted, magustoidud ja jäätised, supid, kastmed, suupisted. (Affertsholt 2009: 12-13; Caric 1990 ref Božanic *et al.* 2014: 3). Vadaku kasutamine nimetatud toiduainetes on tõusvas trendis, mida näitab asjaolu, et vadakut sisaldavate uute toodete osakaal kasvab aastaga umbes 15%. Seda kinnitab ka fakt, et 2008. aastal paisati turule üle 6500 uue toote, mis sisaldasid mingil kujul vadakut. (Affertsholt 2009: 12-13)

1.3.1. Vadakujoogid

Haput vadakut on võimalik kasutada ka vadaku jookide toorainena (Jeličić *et al.* 2008: 257). Ehkki maailmas on töötatud välja mõned vadakujoogid, mis on saavutanud edu ja tuntust, nagu Šveitsis “Rivella” ja 1984. aasta Sarajevo olümpiamängude ametlikuks joogiks valitud vadaku jook, on seniste turule toodud vadaku jookide eluiga suhteliselt lühike. Selle põhjuseks on asjaolu, et nende tootearendusse ei panustata piisavalt.

Naturaalse hapu vadaku kasutamisel joogi toorainena on probleemiks negatiivne mõju toote maitsele ja lõhnale. Apelsinijoogi ja apelsiniga maitsestatud vadakujoogi sensoorsete omaduste kohta koostatud profiilikaartidelt selgub, et kui apelsinijoogile lisada haput vadakut, siis tundub jook hapukama maitsega ning selgelt on tunda nii vadaku maitset kui lõhna (joonis 1). Antud sensoorsed omadused võimendusi veelgi toote säilitamisel peale 6 ja 12 kuud. Seega on eelnevalt soovitatav viia läbi vadaku demineraliseerimine,

vähendamaks vadaku maitseomaduste mõju joogi kvaliteedile. (Sady *et al.* 2013: 266, 275-276)



Joonis 1. Apelsinijoogi (vasakul) ja vadakuga apelsinijoogi (paremal) sensoorsete omaduste profiilikaardid (Sady *et al.* 2013: 266, 275-276)

Eestis on vadakujooke tootnud kaks piimatööstust. AS Farmi piimatööstus kasutas joogi toorainena kohupiimavadakut ning Tere AS kasutas juustuvadakut. (Joosu; Erala 2009) Praeguseks on mõlema ettevõtte poolt antud vadakujookide tootmine peatatud.

1.4. Membraantehnoloogiate kasutamine hapu vadaku demineraliseerimisel

Hapu vadaku mineraalainesisalduse vähendamiseks on välja töötatud mitmeid demineraliseerimise viise, võimaldamaks selle kasutamist mitmete väärtuslike toodete valmistamisel (Djuric *et al.* 2004: 321; Diblikova *et al.* 2010: 213). Levinuimaks meetodiks demineraliseerimisel on membraantehnoloogiate kasutamine (Roman *et al.* 2009(a): 289; Bazinet 2005: 308).

Membraanfiltratsioon on fraktsioneerimisprotsess, mida rakendatakse eesmärgiga fraktsioneerida või kontsentreerida lahuse koostisosasid (Bazinet 2005: 307). Sageli viiakse protsess läbi näiteks vee eemaldamiseks, mistõttu toimub lahuse kontsentreerumine, või soovitakse fraktsioneerida eri suuruse ja molekulmassiga aineid, milledeks on tavaliselt

laktoos või mineraalained. (Walstra *et al.* 2006: 341) Sõltuvalt filtreerimisel kasutatavatest membraanidest ja töötlusparameetritest, on põhilisteks filtreerimisprotsessideks mikro-, ultra-, nano- ja hüperfiltratsioon (Tsakali *et al.* 2010: 4) ning eriliikidest diafiltratsioon (Millipore 2003: 1) ja elektrodialüüs (Bazinet 2005: 307).

Membraanfiltrereimise protsess toimub järgnevalt: tooraine suunatakse rõhu all üle poorse membraani, mistõttu membraani pinnale jäävas fraktsioonis ehk kontsentratsioonis (ingl *retentate*) tõuseb teatud komponentide kontsentratsioon, samas kui filtraadis, ehk läbi membraani liikuvast fraktsioonis (ingl *permeate*), komponentide sisaldus väheneb. (Walstra *et al.* 2006: 341)

Membraantehnoloogia liikidest kasutatakse demineraliseerimisel nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi, kuid sageli leiab demineraliseerimise efektiivsemaks muutmisel rakendust ka diafiltratsioon (Roman *et al.* 2009(a): 289; Bazinet 2005: 308).

Kuna antud töö keskendub vadaku demineraliseerimisele, kirjeldatakse järgnevalt neid membraantehnoloogia liike, mida rakendatakse demineraliseerimise läbiviimisel.

1.4.1. Nanofiltratsioon

Nanofiltratsioon (NF) on membraantehnoloogia protsess, kus membraani pooride suurus on alla 1 nm (Baker 2004: 18) ning rakendatavad rõhud vahemikus 5–20 baari. Antud protsess leiab kasutust peamiselt piimatoodetest vee ja mineraalelementide eemaldamisel (Kentish, Rice 2015: 116, 112). Nanofiltratsioonil kasutatavad membraanid jätavad toorainesse ained, mille molekulmass on suurem kui ~200 daltonit, kuid võimaldavad mitmetel väiksematel molekulidel ja mineraalelementidel, eriti Na, K ja Cl, membraanist läbimineku. Mitmevalentsed elemendid, näiteks Ca, Mg ja PO₄, jäävad osaliselt kontsentratsiooni. (Kentish, Rice 2015: 112; SPX Corporation 2008: 52)

Nanofiltratsiooniga saab teostada hapu vadaku madalatasemelist demineralisatsiooni, mis tähendab, et antud protsessiga eemaldatakse toorainest filtraadiga ligikaudu 30-40% mineraalaineid (Dec, Chojnowski 2006: 88; Dec, Chojnowski 2007: 327; SPX Corporation 2008: 52). Dec ja Chojnowski poolt teostatud hapu vadaku nanofiltratsiooniga saavutatigi üle 40%-line demineralisatsioon, mille käigus vadaku mineraalainesisaldus kuivainest

langes 11,5%-lt 6,88%-ni. Lisaks selgus, et vadaku piimhappesisaldus langes selle käigus peaaegu 29%. (2007: 327, 328)

Nanofiltratsiooni käigus saadavat head piimhappesisalduse langust täheldas ka Chandrapala *et al.* 2016. aastal teostatud uuringus. Selle käigus saadi 6%-lise kuivainesisaldusega vadakust, mis sisaldas 4,48% laktoosi ja 0,55% piimhapet (laktoos/piimhape=8,1), lõpptoode, mis sisaldas 18% kuivainet, millest 12% oli laktoosi ning 0,9% piimhapet (laktoos/piimhape=13,3). Seega saavutati antud katse käigus nanofiltratsiooniga märkimisväärne langus piimhappesisalduses. Selle tulemusena langes ka laktoosi ja piimhappesisalduse omavaheline suhe (2016: 26), millel on positiivne mõju vadaku kuivatamisele (vt alajaotis 1.4.4.)

Nanofiltratsioonil eemaldatakse vadakust ligikaudu 70% ühevalentseid mineraalelemente nagu Na, Cl ja K (Greiter *et al.* 2002: 92), samas kui mitmevalentseid mineraalelemente nagu Ca ja Mg jääb vadakusse rohkem (Theoleyre, Gula 2004: 1). Põhjuseks on nanofiltratsioonil kasutatavate membraanide hea ühevalentsete ionide ja väikeste molekulmassiga osakeste läbilaskvus (Kentish, Rice 2015: 112). Sageli kasutatakse nanofiltratsiooni demineraliseeritud vadaku tootmisel eel-kontsentreerimise protsessina (Theoleyre, Gula 2004: 1-2), sest kasutatavad filtrid peavad suure molekulmassiga (üle 300 Da) osakesed kinni ja seeläbi toimub vadaku kontsentreerumine. Positiivseks küljeks loetakse antud filtreerimisprotsessi puhul veel seda, et membraan jätab vadakusse ka selle väärtuslikud koostisosad nagu β -laktoglobuliini ja α -laktalbumiini. (Kentish, Rice 2015: 112)

Nanofiltratsioonil kasutatavad membraanid on tavaliselt spiraali keeratud ning valmistatud polüamiidist. Polüamiidi kiht on vaid 200 nm paksune, mida toestatakse polüsulfoonse ja polüester kihiga. (Kentish, Rice 2015: 117) Rulli keeratud membraanid on kõige sagedamini kasutatavad eelkõige odavama hinna, kompaktsuse ja paigaldamise lihtsuse tõttu. Nende membraanide puuduseks on välja toodud see, et need ei sobi kasutamiseks vedelike puhul, mis sisaldavad suures mahus suspendeerunud osakesi või mis on suure viskoossusega. (SPX Corporation 2008: 59)

1.4.2. Diafiltratsioon

Diafiltratsioon on filtreerimisliik, mida saab lisada juurde kõikidele teistele filtratsiooni protsessidele. Antud filtratsiooniliigi eesmärk on suurendada tooraine puhtust, vähendades või eemaldades täielikult sellest mitte-soovitavaid koostiskomponente (Millipore 2003: 1). Protsessi viiakse läbi seni kuni on eemaldatud vajalikus koguses mitte-soovitavad soolad või muud väikesemolekulised koostisosad (Schwartz 2003: 3). Seetõttu võidakse kasutada ka mitmekordset diafiltratsiooni läbiviimist (Smith 2013: 66).

Diafiltratsiooni võidakse viia läbi kahel eri meetodil – pideva või mitte-pideva protsessina. Pideva ehk konstantse kogusega diafiltratsiooni puhul lisatakse toorainele ehk kontsentraadile protsessi käigus pidevalt destilleeritud vett. (Schwartz 2003: 2-4) Vett lisatakse kontsentraadile sama palju ja samal kiirusel kui seda protsessi käigus parasjagu filtraadina eraldub (Dec, Chojnowski 2007: 326). Selle tulemusena ei muutu diafiltratsiooni protsessi käigus kontsentraadi kogus. Pideva diafiltratsiooni eeliseks on see, et protsessi läbiviimiseks ei vajata suuri mahuteid, sest protsessi käigus lisatakse vett pidevalt ja väikestes kogustes. (Schwartz 2003: 2-4)

Mitte-pidev diafiltratsioon jaguneb omakorda kaheks. Esimesel juhul, järkjärgulisel lahjendamisel (ingl *sequential dilution*), toimub esmalt tooraine lahjendamine eelnevalt määratud tasemele. Seejärel toimub lahjendatud tooraine kontsentreerimine seni, kuni toorainet on järel nii palju kui seda oli enne lahjendust. Teisel juhul, mahu vähendamisel, (ingl *volume reduction*) toimub esmalt tooraine kontsentreerimine eelnevalt määratud tasemele ning seejärel lisatakse kontsentraadile vett nii palju, et taastuks tooraine algne kogus. Võrreldes mitte-pideva diafiltratsiooni meetodeid, räägib mahu vähendamise meetodi kasuks see, et sel juhul on kasutatava vee kogus poole väiksem eelnevalt toimunud kontsentreerumise tõttu. (*Ibid.*: 2-4)

Diafiltratsiooni läbiviimise meetodi valimisel tuleb lähtuda mitmetest parameetritest nagu tooraine algsest kontsentreerituse astmest ja viskoossusest, protsessi läbiviimise ajast ja ökonoomsusest, seadme mahuti suurusest ning sellest kui kontsentreerituks soovitakse saada lõpptoode. (*Ibid.*: 4)

1.4.3. Nano- ja diafiltratsiooni efektiivsus ja seda mõjutavad tegurid

Membraanfiltreerimise efektiivsus ei ole üldjuhul 100%. Üks kõige olulisem näitaja, mis määrab protsessi efektiivsust, on membraanfiltri äralõige. Üldiselt tõrjub filter ehk jätab kontsentraati 80% molekulidest, mille molekulmass on võrdne kasutatud filtri äralõikega. (Smith 2013: 14)

Molekuli suurus, kuju ja deformeeruvus on teised olulised näitajad, mis määravad filtreerimisel kindlaks komponendi jäämise kontsentraati. Võrreldes sama molekulmassiga kergesti deformeeruvaid molekule jäikade ning hästi struktureeritud molekulidega, jäävad viimased suurema tõenäosusega kontsentraati. Põhjuseks on see, et elastsema struktuuriga molekulid painduvad rõhu all rohkem, mistõttu mahuvad need läbi pooride, mis muidu oleksid nende läbiminekuks liialt väikesed. (Smith 2013: 12, 14) Samuti on leitud, et lineaarsed ja vesilahustuvad molekulid jäävad väiksemas koguses kontsentraati kui sama molekulmassiga valgud. Põhjuseks peetakse seda, et lineaarsed, vesilahustuvad molekulid on võimelised liuglema läbi membraani pooride. Valgumolekulid esinevad lahuses kui tihedalt kokkukeeratud globulaarsed kerad, mida hoiavad koos vesiniksidemed. Need globulaarsed molekulid ei suuda minna läbi membraani ja jäävad seetõttu kontsentraati. (Baker 2004: 240)

Filtreerimise efektiivsust ja kulgu võidakse hinnata mitme faktoriga. Protsessi efektiivsust hinnatakse kontsentreerumiskategoriga:

$$VCF = \frac{V_i}{V_f}, \text{ kus}$$

VCF – kontsentreerumiskategooria (ingl *volume concentration factor*),

V_i – tooraine algne kogus,

V_f – tooraine lõplik kogus.

Kontsentreerumise ja fraktsioneerimise kvalitatiivset täpsust ehk seda kui suures ulatuses membraan mingit konkreetset lahuse komponenti kinni peab, hinnatakse selektiivsusega ning arvutatakse järgnevalt:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100, \text{ kus}$$

R – selektiivsus (%) (ingl *rejection*),

C_p – vaadeldava aine kontsentratsioon filtraadis (g/l),

C_f – vaadeldava aine kontsentratsioon algtooraines (g/l). (Chandrapala *et al.* 2016: 20, Kiis, Mahla 2004: 57)

Selektiivsus on 100% kui vaadeldav aine jääb täielikult kontsentraati ehk ei läbi membraane. Kui komponent läbib täielikult membraani, on tulemuseks 0%. (SPX Corporation 2008: 50)

1.4.4. Elektrodialüüs ja selle põhimõte

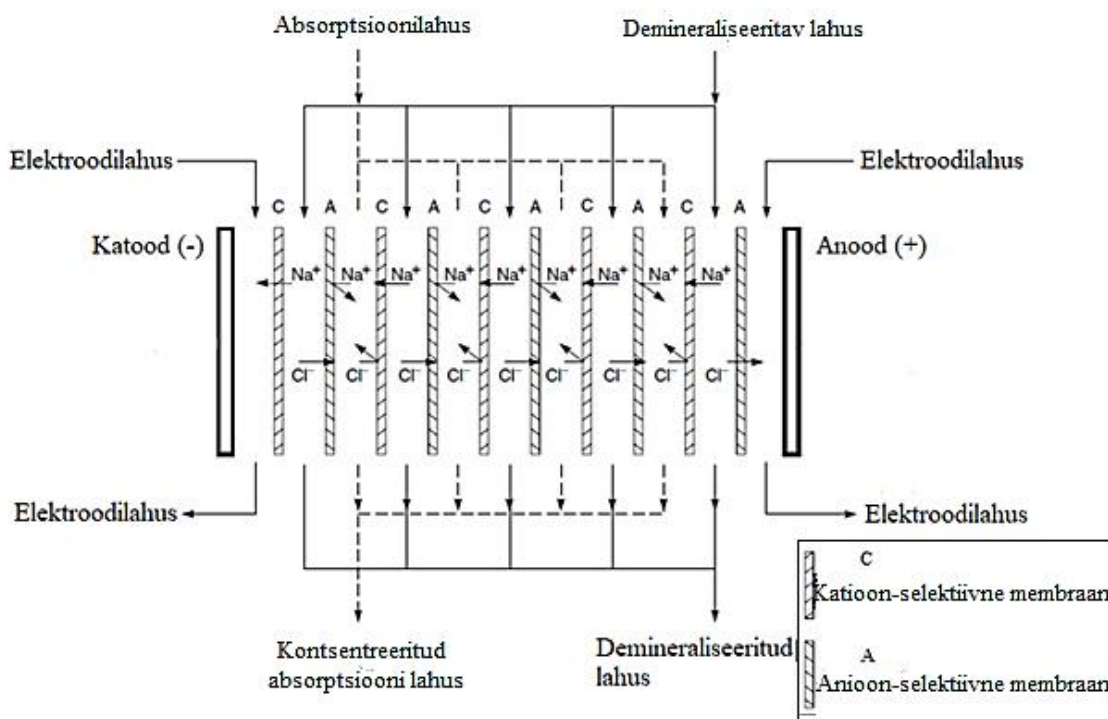
Elektrodialüüs on membraanfiltratsiooni eriliik, mis erineb teistest membraanfiltreerimise protsessidest selle poolest, et see eraldab lahuse koostisosad sõltuvalt nende elektrilisest laetusest. Elektrodialüüsil toimub elektrokeemiline separeerimine, kus elektriliselt laetud osakesed – anioonid ja katioonid, juhitakse läbi vastavalt kas anioonselektiivsete- või katioonselektiivsete membraanide ühest lahusest teise. (Bazinet 2005: 307) Filtreerimine viiakse läbi dissotsieeruvate ionide liikumise teel läbiioon-selektiivsete membraanide alalisvoolu toimel (Evdokimov *et al.* 2015: 41). Elektroneutraalsetele komponentidele, näiteks laktoosile, elektrivälja mõju puudub (Kiis, Mahla 2004: 69).

Elektrodialüüsi kasutatakse elektrolüütide lahutamiseks mitteelektrolüütidest, ionide kontsentreerimiseks ningioonvahetuseks lahuste vahel (Laikoja 2001: 270). Elektrodialüüsi kasutatakse mitmete erinevate toorainete, näiteks lõssi, valgu- ja laktoosivaba vadaku, ultrafiltratsiooni filtraadi või kontsentraadi demineraliseerimiseks (Bazinet 2005: 313).

Protsessi tulemusena väheneb tooraine elektriliselt laetud osakeste kontsentratsioon (Greiter *et al.* 2002: 93), sest elektrodialüüs eemaldab peaaegu kõik ühevalentsed ja märkimisväärses koguses ka mitmevalentseid mineraalelemente nagu Ca ja Mg, lisaks ka orgaanilisi ja anorgaanilisi happeid. Elektrodialüüsi tulemusena paranevad oluliselt vadaku organoleptilised omadused – hapu vadak omandab kergelt magusa maitse juba 50%

demineraliseerimisel ja magusa maitse edasisel demineraliseerimisel. (Evdokimov *et al.* 2015: 41) Seetõttu kasutatakse piimatööstuses elektrodialüüsi põhiliselt vadaku magestamisel, eraldades sellest keedusoola Na^+ ja Cl^- ioonid (Kiis, Mahla 2004: 71).

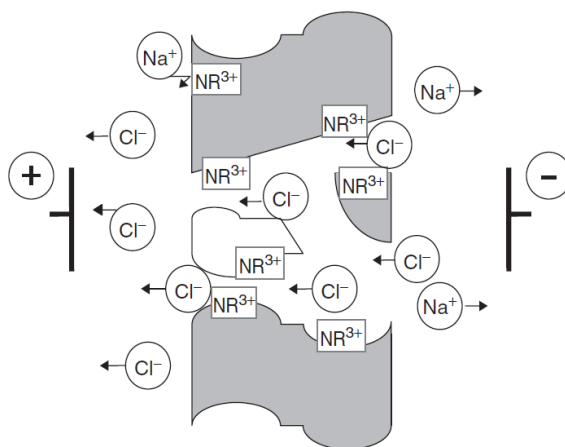
Elektrodialüüsi protsess toimub järgnevalt. Membraani kambrid on ümbritsetud ühelt poolt kation-selektiivsete membraaniga ja teiselt poolt anioon-selektiivsete membraaniga (joonis 2). Demineraliseeritav tooraine ja absorptsioonilahus paiknevad membraani kambrites vaheldumisi ning elektriväli luuakse elektrodidega membraanide mõlemal poolel. Kui demineraliseeritav lahus pumbatakse membraani kambritesse, liiguvad alalisvoolu poolt tekitatud elektrivälja mõjul katioonid esmalt kation-selektiivsete membraanide suunas ning seejärel neist läbi absorptsioonilahusesse. Sarnaselt liiguvad anioonid anioon-selektiivsete membraanide suunas ja neist läbi. Katioonide liikumine peatatakse anioon-selektiivsete membraane poolt, seega katioonid ei läbi anioon-selektiivseid membraane ja vastupidi. Selle tulemusena väheneb demineraliseeritavas lahuses olevate katioonide ja anioonide kontsentratsioon, samal ajal kui nende kontsentratsioon absorptsiooni lahuses tõuseb. (Greiter *et al.* 2002: 93; Strathmann 2010: 269)



Joonis 2. Elektrodialüüsi protsessi skeem (Baker 2004: 9)

Elektrodialüüsi peetakse efektiivseks, kaasaegseks, kiireks ja energiasäästlikuks protsessiks vadaku demineralisatsiooni teostamiseks. Seetõttu on elektrodialüüs üks kõige tähtsamaid membraanprotsessi liike (Diblikova *et al.* 2010: 213). Seda eriti vadaku töötlemisel, reguleerimaks vadaku omadusi, mille tulemusena toota uudseid funktsionaalsete omadustega piimatooteid. (Evdokimov *et al.* 2015: 41)

Elektrodialüüsil kasutatavad membraanid. Elektrodialüüsil võidakse kasutada sõltuvalt protsessi läbiviimise eesmärgist kas homopolaarseid või bipolaarseid membraane. Homopolaarsed membraanid on põhilised elektrodialüüsil kasutatavad membraanid ning valmistatud makromolekulaarsest materjalist. Membraanide karkassi külge on kinnitatud laetud rühmad (anioon- ja katioonrühmad), mis osaliselt või täielikult takistavad läbipääsu ioonidel, mille laeng on sama membraani laetud rühmaga (joonis 3). Elektrivälja mõjul liiguvad katioonid katoodi poole (negatiivse poolusega elektrood), liikudes läbi katioon-selektiivse membraani, kuid jäävad seejärel kinni kontsentraadi kambrisse, sest ei suuda läbi minna anioon-selektiivsest membraanist. Sarnaselt katioonide liikumisele toimub samaaegselt ka anioonide liikumine. (Bazinet 2015: 244)



Joonis 3. Homopolaarne anioonselektiivne membraan (Bazinet 2015: 244)

Bipolaarsed membraanid koosnevad kolmest osast: anioon-selektiivsest kihist, katioon-selektiivsest kihist ning nende keskel olevast hüdrofiilsest kihist. Bipolaarsed membraanid lahutavad elektrivälja toimet vee molekulide ja seega tekitavad prootonite H^+ voolu katioonse membraani ja hüdroksüülionide OH^- voolu anioonmembraani suunas. (Pourcelly 2002: 919-921) Bipolaarse membraani katioonsel küljel, kus on tekitatud H^+ ioonid, alaneb seal voolava lahuse pH (HCl tekke tõttu). Sarnasel viisil tõuseb lahuse pH, mis voolab bipolaarse membraani anioonsel küljel, kus on tekitatud OH^- ioonid (NaOH tekke tõttu). (Bazinet 2005:

371) Bipolaarsete membraanide kasutamisel on võimalik lahutada soolad hapeteks ja alusteks (Strathmann 2010: 278).

Elektrodialüüsi kasutamine demineraliseerimisel. Hapu vadaku elektrodialüüsil on võimalik saavutada erinevate allikate alusel kuni 99%-line demineralisatsioon (Bazinet 2005: 313). 2015. aastal teostatud uuringus viidi läbi aga 50%-line demineralisatsioon, mis oli piisav kasutamaks saadud vadakut edukalt nii jogurtite, dessertide kui piimajookide valmistamisel. (Evdokimov *et al.* 2015: 42-43)

Elektrodialüüsi käigus eemaldatakse kloriidioone rohkem kui laktaat- ja fosfaatioone, mis on põhjustatud nende väiksemast molekulmassist (Cl^- molekulmass 35,5 Da; piimhappe molekulmass 89,1 Da; H_2PO_4 molekulmass 97 Da) (Bouchoux *et al.* 2006: 268). Samuti eemaldatakse rohkem ka ühevalentseid mineraalelemente K ja Na, võrreldes Ca ja Mg eemaldusega. (Chen 2016: 236) Sama seos leiti ka 2010. aasta uuringust, kus selgus, et Na ja K sisaldus langes kuni 99% ning Ca ja Mg sisaldus langes vahemikus 80-91% (Diblikova *et al.* 2010: 212). Kuigi kirjeldatud seoseid on leitud mitmetes uuringutes, võib sõltuvalt membraanist eralduda protsessi käigus rohkem ka hoopis mitmevalentseid ioone (vt alajaotis 1.4.5.).

Elektrodialüüsi kasutamine pulbri tehnoloogias. Laktaatioonide kontsentratsiooni vähendamine hapus vadakus mõjutab sellest pulbri valmistamist. Laktaatioonid on hügroσκοopsed ning seetõttu tekivad sellest hapu vadaku pihustuskuivatamisel aglomeraadid ja kleepuvad moodustised. Nende moodustiste teke on sõltuvuses sellest, mis vormis laktoos on – kristallilises või amorfses. See on omakorda aga sõltuvuses pulbri klaasistumistemperatuurist, mida mõjutab lahuses oleva piimhappe kontsentratsioon. Näiteks tõuseb klaasistumistemperatuur 70 °C-lt 90 °C-ni siis, kui laktoosi ja piimhappe suhe tõuseb 5-lt hapus vadakus (1 g laktoosi 0,2 g piimhappe kohta) 25-le magusas vadakus (1 g laktoosi 0,04 g piimhappe kohta). (Knipschildt 1994 ref Chen 2015: 230) Sarnane järeldus selgus ka teises uurimuses – vabalt voolavat pulbrit hapust vadakust saab toota siis kui vadaku ja piimhappe suhe on vähemalt 23,8, ehk piimhappe ja laktoosi suhe oleks sama, mis magusas vadakus. (Shrestha 2006 ref Chen 2015: 230-231). Selle suhte saavutamiseks on vaja eemaldada 80% laktaatioone, mis vastab 90%-le mineraalainete eemaldamisele. Kuna elektrodialüüsiga on võimalik efektiivselt eemaldada laktaatioone, saab selliselt töödeldud demineraliseeritud vadakust toota sama efektiivselt pulbrit kui magusast vadakust (Chen 2016: 231).

1.4.5. Elektrodialüüsi efektiivsus ja seda mõjutavad tegurid

Elektrodialüüsi efektiivsus sõltub mitmetest parameetritest. Näiteks on soovitatav enne tooraine eelnev kontsentreerimine 20-30% kuivainesisalduseni, mistõttu hoitakse elektrodialüüsil kokku nii energiat kui protsessi läbiviimisaega (Greiter *et al.* 2002: 92-93) (vt alajaotis 1.4.6.).

Protsessi läbiviimisel peaks tooraine temperatuur jääma vahemikku 20-38 °C, kuid soovitav oleks see viia alla 20 °C, mil mikroorganismide kasv tooraines on aeglasem. Madalamal temperatuuril kaotatakse aga protsessi efektiivsuses – kui 35 °C juures on saavutatud 60 minuti jooksul ligikaudu 50%-line demineralisatsioon, siis 20 °C juures on efektiivsus ligikaudu 10% võrra madalam. (Perez *et al.* 1994: 184-188) Antud seos ilmnes ka Chen'i poolt teostatud hapu vadaku elektrodialüüsist (2015: 233-235). Selgus, et 5 °C juures eraldati ~ 35% ning 45 °C juures ~ 52% laktaadiioone, saavutades vastavalt 50% ja 70%-lised demineraliseerimisastmed. Põhjus on selles, et membraani ja lahuse vastupanu on kõrgemal temperatuuril madalam ning madalam on ka lahuse viskoossus, mis aitab kaasa laktaadi eemaldamisele. (*Ibid.*:235)

Mineraalainete eraldumist mõjutab ka vadaku pH väärtus. Maksimaalne demineraliseerimisaste saavutatakse tooraine pH 4,6 väärtusel ehk vadakuvalgu isoelektrilise punkti juures. (Bazinet 2005: 313) Antud tulemus on põhjendatav valgu isoelektrilise punkti teooriaga – valgu isoelektrilise punkti juures on valgu ja ionide vaheline side nõrk, mistõttu on suurem hulk ioone võimelised valgu küljest vabanema (Pan *et al.* 2011: 220).

Protsessi efektiivsust mõjutab ka lahuses olevate ionide laeng. Nimelt on elektrodialüüsi membraanidel erinevatele ionidele erinev selektiivsus – mida suurem on iooni laeng ehk elektriline juhtivus, seda kõvemini jäävad ioonid membraani ja seetõttu transporditakse neid aeglasemalt. Efektiivsus sõltub ka ionide suurusest – mida suurem on iooni raadius, seda rohkem on selle liikumine läbi membraani raskendatud, näiteks Mg^{2+} ioone (raadius 0,429 nm) eemaldatakse vähem kui Na^{+} (raadius 0,365 nm) (Horvath 1985 ref Bruggen 2003: 1349) ja Cl^{-} ioone (raadius 0,347 nm) (Bruggen *et al.* 2004: 1349). Lisaks on mitmevalentsetel ionidel täheldatud vähesemat liikumist ja nad on võimelised moodustama valkudega kompleksse. (Perez *et al.* 1994: 184-188) Järgides optimaalseid parameetreid, on võimalik teostada 95-99%-line vadaku demineraliseerimine (Bazinet 2005: 313).

Kuigi K^+ ja Na^+ on väiksemad ioonsed raadiused kui Ca^{+2} ja Mg^{+2} ja seetõttu peaksid need justkui kiiremini ja suuremas koguses eralduma, võivad nende eraldumise efektiivsused olla vastupidised. Zhang *et al.* kasutasid elektrodialüüsil selliseid katioon-selektiivseid membraane, mille külge oli kinnitatud sulfonaat $-SO_3$ laetud rühmad. Nimetatud rühmal on suurem külgetõmme mitmevalentsetele ionidele, mistõttu eraldusid antud uurimuses Ca ja Mg suuremas koguses kui K ja Na (2011: 106). Seega on mineraalelementide eraldamise efektiivsus sõltuvuses ka kasutatavate membraanide omadustest.

Lisaks mõjutab elektrodialüüsi efektiivsust töödeldava lahuse voolukiirus ja rakendatav pinge. Katsetest, kus on uuritud voolukiiruse ja pinge mõju demineraliseerimisele, on selgunud, et mida suuremat voolukiirust protsessi käigus rakendatakse, seda madalamaks jääb demineraliseerimise aste. Põhjus on selles, et suure voolukiiruse korral on ionide moodulis viibimise aeg lühike ning seetõttu ei ole neil piisavalt aega liikumaks läbi membraani. Pinge seost protsessi efektiivsusega uurides on jõutud järelduseni, et mida kõrgemat pinget kasutada, seda suurem on soolade eraldus, sest liikumapanev jõud on suurem. (Mohammadi *et al.* 2004: 381; Ali *et al.* 2010: 625-627)

Demineraliseerimise efektiivsust võib väljendada kahel viisil. Esimesel juhul arvutatakse demineraliseerimise aste järgnevalt:

$$DR (\%) = \frac{\chi_i - \chi_f}{\chi_i} \cdot 100, \text{ kus}$$

DR – demineraliseerimise aste (%) (ingl *demineralisation rate*),

χ_i – tooraine algne elektrijuhtivus (mS/cm),

χ_t – tooraine lõplik elektrijuhtivus (mS/cm). (Casademont *et al.* 2008: 571)

Teisel juhul lähtutakse demineraliseerimise efektiivsuse väljendamisest soolade kontsentratsioonist lahuses, mida arvutatakse järgneva valemiga:

$$S(\%) = \frac{\text{algkontsentratsioon} - \text{lõppkontsentratsioon}}{\text{algkontsentratsioon}} \cdot 100, \text{ kus}$$

S – soolade eraldusaste (%) (Mohammadi 2004: 381).

1.4.6. Membraanfiltreerimise tehnoloogiate kombineerimine

Kombineerides erinevaid membraantehnoloogiaid, on võimalik saada hapu vadaku demineraliseerimisel efektiivsemaid tulemusi (Roman *et al.* 2009: 290-294; Roman *et al.* 2012: 1-8).

Nano- ja diafiltratsiooni kombineerimine. Roman *et al.* poolt teostatud kodujuustu tegemisel saadud hapu vadaku demineraliseerimisel kasutati membraantehnoloogiatest nii nano- kui diafiltratsiooni. Sealjuures kasutati diafiltratsiooni läbiviimiseks kolme eri meetodit, selgitamaks välja efektiivseim meetod diafiltratsiooni teostamiseks maksimaalse demineraliseerimisastme saavutamiseks. (2009: 290-294; 2012: 1-8)

Esimese meetodi korral kontsentreeriti esmalt vadakut (9,6 l) nanofiltratsiooniga seni, kuni eraldus 6 liitrit filtraati. Seejärel, diafiltratsiooni teostamiseks, lisati algtoraine mahutisse filtraadina eraldunud kogus ehk 6 liitrit destilleeritud vett, et taastada lahuse algne kogus. Seejärel filtreeriti lahust seni, kuni seda jäi sama kogus kui enne destilleeritud vee lisamist. Kontsentreerimist ja seejärel vee lisamist korrati kolm korda. Teine meetod seisnes selles, et kui filtreerimise käigus oli eraldunud 1 liiter filtraati, lisati tooraine mahutisse 0,5 liitrit destilleeritud vett. Protsessi lõppedes oli 9,6 liitrist vadakust jäänud järele 3,6 liitrit vadakut. Antud meetodi puhul toimus pidev tooraine kontsentreerumine. Kolmas meetod oli sarnane teise meetodiga, ainus erinevus seisnes selles, et 0,5 liitri destilleeritud vee asemel lisati kontsentreeritud vadakule juurde 0,75 liitrit vett. Filtreerimised viidi iga meetodi puhul läbi 20 baarise rõhuga ja tooraine temperatuuriga 40 °C. (Roman *et al.* 2012: 1-8)

Tulemustest selgus, et kolmanda meetodi puhul saadi mineraalelementide eemalduses parim tulemus – ühevalentseid mineraalelemente eemaldati kokku ligikaudu 90%, sealhulgas 93% K ning 88% Na, samal ajal kui teise meetodi puhul saadi ühevalentsete mineraalelementide eemalduseks ligikaudu 70%. Mitmevalentsete mineraalelementide nagu Mg, Ca ja P sisaldused filtreerimiste käigus aga tõusid. Katsetest järeldus, et nano- ja diafiltratsiooni kombineerimine on sobiv meetod ühevalentsete mineraalelementide eemaldamiseks ning väärtuslike komponentide nagu valgu, Ca, Mg ja P kontsentreerimiseks, seda eriti kui diafiltratsiooni käigus lisatava vee kogus on suurem. (Roman *et al.* 2009: 290-294)

Nanofiltratsiooni kombineerimist diafiltratsiooniga on uurinud ka Dec ja Chojnowski, kes leidsid, et kui peale nanofiltratsiooni sisaldab vadak 1,22% mineraalaineid ja 1,0%

piimhapet, siis peale diafiltratsiooni sisaldab vadal 0,70% mineraalaineid ja 0,69% piimhapet (2007: 327, 328).

Nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimine. Demineraliseerimise efektiivsust on võimalik tõsta ka nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimisega. Kuna enne elektrodialüüsi soovitatakse eelnevalt toorainet kontsentreerida, sobib elektrodialüüsi eeltötlusprotsessi läbiviimiseks nanofiltratsioon, võimaldades korraga nii tooraine kontsentreerimist kui osalist demineraliseerimist. Greiter *et al.* on leidnud, et efektiivseima tulemuse saab tooraine kolmekordsel kontsentreerimisel nanofiltratsiooniga, mistõttu vadaku kuivainesisaldus tõuseb 18-20%-ni ning eemaldatakse ka juba ligikaudu 30% mineraalained (2002: 92-93). Selle tulemusena on elektrodialüüsiga vaja eemaldada vähem mineraalaineid, mistõttu väheneb kokkuvõttes elektrodialüüsiks kasutatav energiatarve (*Ibid.*: 93).

Nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimist on välja pakkunud ka Chen (2016: 235, 236). Tema läbiviidud elektrodialüüsi katsest selgus, et esimese 40% piimhappe koguse eemaldamiseks kulus rohkem elektritenergiat kui ülejäänud piimhappe eemaldamiseks, sest selle perioodi jooksul kulub energiat ka Cl ja teiste mineraalelementide eemaldamiseks. Lahendusena sellele pakkus Chen välja enne elektrodialüüsi teostamist nanofiltratsiooni läbiviimise, millega vähendada Cl taset, et elektrodialüüs keskenduks rohkem piimhappe eemaldamisele (*Ibid.*: 236).

2. MATERJAL JA METOODIKA

Antud töö eksperimentaalne osa käsitleb hapu vadaku demineraliseerimise katseid, rakendades membraantehnoloogiaid. Katsete eesmärgiks on teostada vadaku demineraliseerimise katsed, sealjuures selgitada välja:

- membraantehnoloogiate ja nende kombinatsioonide mõju nii vadaku üldisele mineraalainesisaldusele kui ka peamiste mineraalelementide sisalduse vähendamisele;
- eelnevate filtratsioonide mõju elektrodialüüsi demineraliseerimise efektiivsusele;
- efektiivseim meetod vadaku üldise mineraalainesisalduse vähendamiseks;
- efektiivseim meetod, kus vadaku optimaalse mineraalainesisalduse vähendamiseks on eemaldatud minimaalses koguses mitmevalentseid ioone.

Membranfiltratsioonide katsed ning keemilised analüüsid viidi läbi Eesti Maaülikooli Veterinaarmeditsiini ja loomakasvatuse instituudi Toiduteaduse ja toiduainete tehnoloogia õppetooli laborikompleksis ning Söötmisteaduse õppetoolis.

Magistritöö vormistamisel lähtuti 2017. aasta Eesti Maaülikooli „Lõputöö vormistamise nõuetest“. Kogutud andmete analüüsimiseks kasutati tabelarvutusprogrammi *MS Excel*, kasutades uuritavate tunnuste vaheliste seoste tugevuse hindamiseks korrelatsioonanalüüsi, t-testi kasutati keskmiste võrdlemiseks ning olulisuse nivool $p < 0,05$ loeti keskmised väärtused statistiliselt oluliselt erinevaks.

2.1. Katsetel kasutatav tooraine

Katsete läbiviimisel kasutati OÜ Estover Piimatööstuse kodujuustu valmistamisel saadud haput vadakut. Kõikide katsemeetodite teostamisel kasutati sama partii vadakut, et saadud tulemused ei oleks mõjutatud tooraine erinevatest parameetritest. Enne katsete teostamist viidi läbi vadaku eeltöötlus, mille käigus see esmalt filtreeriti läbi marli, eemaldamaks kaseiini- ja kodujuustuosakesed. Seejärel vadak kuumutati 72 ± 2 °C-ni, jahutati vesivannil 10 °C-ni ning säilitati külmkapis 2-4 °C juures kuni katsete teostamiseni.

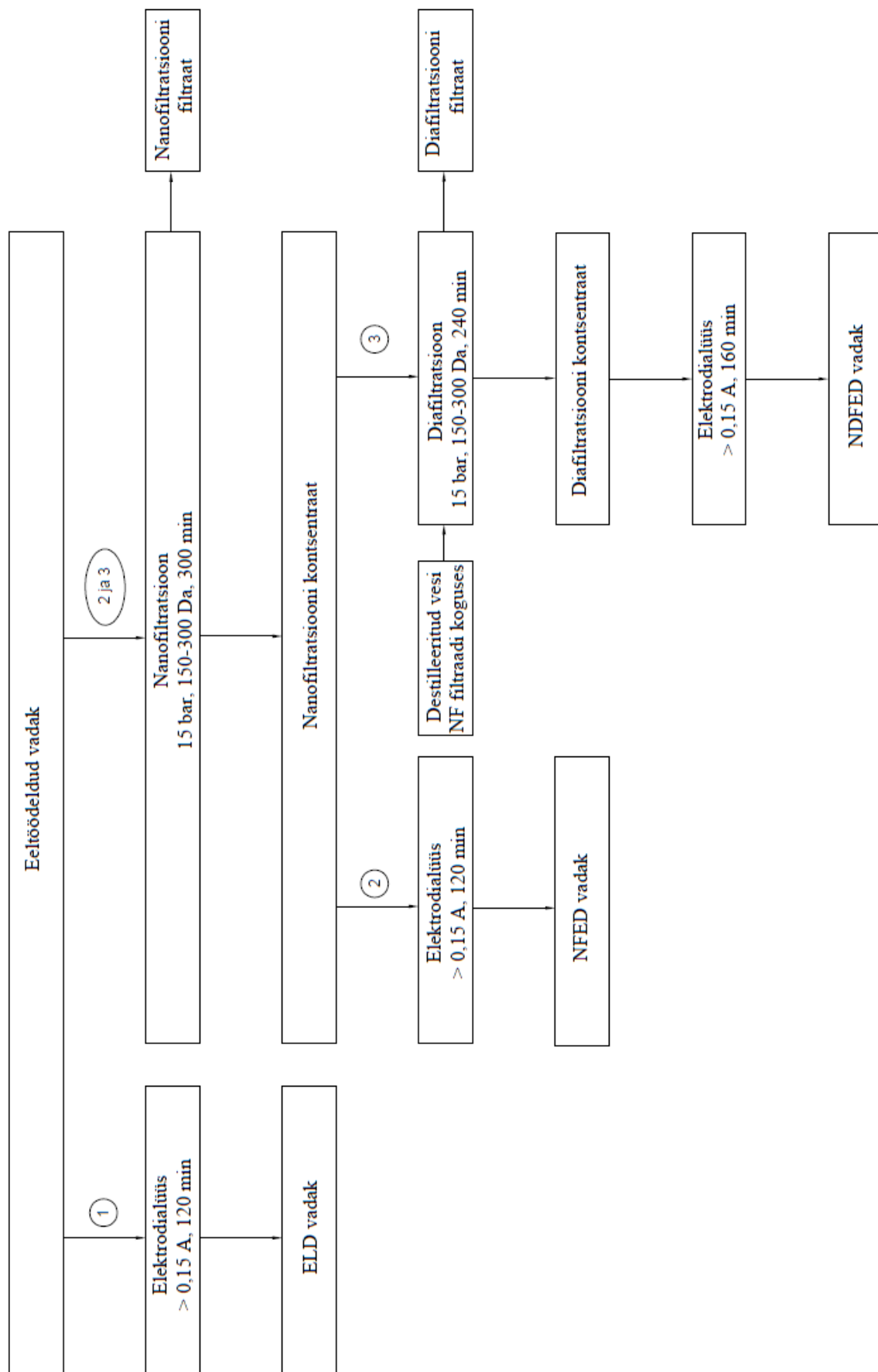
2.2. Katseskeem ja proovide kogumine

2.2.1. Katseskeem

Kõikide katsemeetodite läbiviimisel kasutati toorainena eeltöödeldud vadakut. Vadaku demineraliseerimiseks kasutati antud töös kolme erinevat katsemeetodit (joonis 4), mis erinesid rakendatavate membraanprotsesside poolest.

Esimese katsemeetodi korral (edaspidi ELD), kasutati vadaku demineraliseerimisel elektrodialüüsi, mis viidi iga katsemeetodi puhul läbi alajaotises 2.4. esitatud parameetrite alusel. Elektrodialüüsi ajaline kestvus piiritleti vadaku elektrijuhtivuse väärtusega – katset viidi läbi kuni vadaku elektrijuhtivus oli langenud 1 mS/cm-ni. Kirjeldatud katsemeetodi põhjal teostati kaks paralleelkatset.

Teise katsemeetodi korral (edaspidi NFED) demineraliseeriti vadak kombineerides nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi. Eeltöödeldud vadakuga viidi esmalt läbi nanofiltratsioon, mille käigus tekkis kaks fraktsiooni – filtraat, kuhu liiguvad väiksema molekulmassiga ained, eelkõige mineraalained, ning kontsentraat, kuhu kontsentreeruvad sinna jäävad suurema molekulmassiga vadaku koostisosad. Nanofiltratsiooni kestvus piiritleti kontsentreerumiskategooriaga $VCR=1,6$ – protsessi viidi läbi seni, kuni 8 kg vadakust oli tekkinud 5 kg kontsentraati (katse kestvus 5 h). Antud piirang seati eesmärgiga, et kontsentraati jätkuks elektrodialüüsi katsete läbiviimiseks. Lisaks lähtuti varem teostatud katsetest (Mälgand 2016: 39), kus selgus, et nanofiltratsioon on kõrge efektiivusega esimestel tundidel, seega on ratsionaalne aeg filtreerimiseks mõned tunnid. Nanofiltratsiooni kontsentraadiga viidi seejärel läbi elektrodialüüs kahes paralleelkatses. Elektrodialüüsi ajaline kestvus piiritleti nanofiltratsiooni kontsentraadi elektrijuhtivuse väärtusega – katset viidi läbi seni, kuni nanofiltratsiooni kontsentraadi elektrijuhtivus oli langenud 1 mS/cm-ni.



Joonis 4. Katseskeem demineraliseerimiste teostamiseks

Kolmanda katsemeetodi korral (edaspidi NDFED) kasutati vadaku demineraliseerimisel nano- ja diafiltratsiooni ning elektrodialüüsi. Esmalt teostati nanofiltratsioon, mille kestvus piiritleti kontsentreerumiskategoriga $VCR=1,6$. Seejärel lahjendati saadud kontsentraat destilleeritud veega – vett lisati sama palju kui nanofiltratsiooni käigus filtraati eraldus ning teostati kahes etapis diafiltratsioon. Esimene etapp ehk diafiltratsiooni vaheetapp seisnes selles, et algne diafiltratsiooni tooraine jagati kaheks ning teostati kaks paralleelfiltreerimist. Filtreerimisi viidi läbi seni, kuni kontsentraatide tase mahutis langes miinimumpiirini. Kuna selleks ajaks ei olnud eraldunud nõutud koguses filtraati, jätkati diafiltratsiooni, segades omavahel paralleelkatsete käigus tekkinud kontsentraadid. Diafiltratsiooni sai lugeda lõppenuks kui filtraati oli eraldunud sama kogus kui nanofiltratsiooni kontsentraadile vett lisati. Viimase etapina viidi diafiltratsiooni kontsentraadiga läbi elektrodialüüs, mille kestvus piiritleti diafiltratsiooni kontsentraadi elektrijuhtivuse väärtusega – katset viidi läbi seni, kuni kontsentraadi elektrijuhtivus oli langenud 3 mS/cm-ni. Nimetatud juhtivuse piir valiti seetõttu, et antud tooraine puhul oli demineraliseerimine võrreldes teiste meetoditega aeglasem ning leiti, et ebaefektiivne oleks katset viia läbi seni, kuni elektrijuhtivus langeb 1 mS/cm-ni.

ELD katsemeetodi korral oli elektrodialüüsi lähtematerjaliks eeltöödeldud vadak. NFED katsemeetodi korral oli nanofiltratsiooni lähtematerjaliks eeltöödeldud vadak ning elektrodialüüsi lähtematerjaliks nanofiltratsiooni kontsentraat. NDFED katsemeetodi korral oli nanofiltratsiooni lähtematerjaliks eeltöödeldud vadak, diafiltratsiooni lähtematerjaliks nanofiltratsiooni kontsentraadi ja destilleeritud vee segu ning elektrodialüüsi lähtematerjaliks diafiltratsiooni kontsentraat.

2.2.2. Proovide kogumine

Keemiliste analüüside teostamiseks võeti proov eeltöödeldud vadakust, mida kasutati kõikide katsemeetodite algtoorainena. Nanofiltratsiooni ja diafiltratsiooni teostamisel võeti proovid protsessi lõpus nii kontsentraadist kui filtraadist. Elektrodialüüsi teostamisel võeti demineraliseeritavast tootest proovid iga langenud 1 mS/cm elektrijuhtivuse järel. Proove säilitati analüüsimiseni -18 °C juures.

Kuivaine-, mineraalne- ja mineraalelementide sisaldused määrati kõikidest võetud proovidest. Rasva-, valgu- ja laktoosisisaldused määrati eeltöödeldud vadakust.

2.3. Nano- ja diafiltreerimise teostamise meetodika

Nano- ja diafiltreerimised viidi läbi Armfield RO/UF FT18 seadmel (joonis 5), mille põhiosadeks on 15-liitrilised algtooraine ja filtraadi mahutid, plaatsoojusvaheti, membraanmoodul PCI Membrane Systems Ltd. MICRO-240, digitaalsed temperatuuri ja rõhu näidikud, rõhu regulaatorid ning kaks pumpa. Kasutades filtreerimisel üht või kaht pumpa ning kõrget või madalat tootlikkust, on võimalik opereerida neljal erineval voolukiirusel: 9, 15, 18 ja 30 l/min.



Joonis 5. Armfield RO/UF FT18 membraanfiltreerimise seadme üldvaade

Katsetel kasutatud membraanfiltreerimise seadme tööpõhimõte on järgnev (joonis 6). Ringlusesse minev tooraine läheb algtooraine mahutist läbi pumpa (pumpade) PCI MICRO-240 membraanmoodulisse. Moodulis olevaid kaht filtrit läbiv filtraat nõrgub gravitatsiooni mõjul filtraadi mahutisse ning kontsentraat, mis sisaldab membraani mitteläbivaid osakesi, suunatakse plaatsoojusvahetisse, kus seda jahutatakse sealt läbi voolava veevärgi veega. Jahutusvee voolukiirust reguleeritakse vastavate kraanide kaudu. Peale plaatsoojusvaheti läbimist suunatakse kontsentraat tagasi algtooraine mahutisse ning kogu töotsüklil kordub.

kestvust. Diafiltratsiooni korral leiti, et väiksema tooraine koguse ning tooraine madalama kuivainesisalduse tõttu, on optimaalne kasutada madalat tootlikkust (voolukiirus 9 l/min).

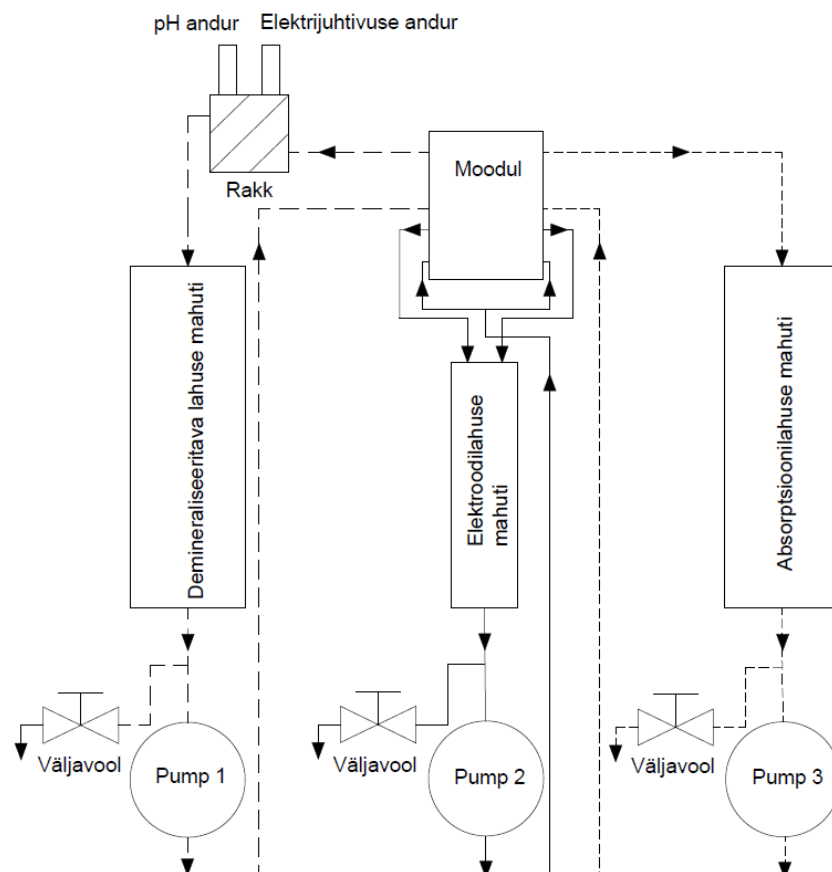
2.4. Elektrodialüüsi teostamise meetoodika

Elektrodialüüsi teostamiseks kasutati MemBrain s.r.o. P EDR-Z seadet (joonis 7), mille põhiosadeks on elektrodialüüsi moodul EDR-Z/10-0,8, kaheliitrised demineraliseeritava lahuse ja absorptsioonilahuse mahutid, 0,25 liitrine elektrodilahuse mahuti ning kolm pumpa iga lahuse ringleva panemiseks. Seadme paneelil olevate regulaatorite abil on võimalik muuta rakendatavat pinget ning eraldi iga lahuse voolukiirust. Demineraliseeritava lahusega ühenduses oleva spetsiaalse raku külge kinnitati pH ja elektrijuhtivuse määramiseks vastavalt InLab® Expert Pro-ISM ning InLab® 731-ISM andurid (Mettler Toledo), mis olid ühendatud SevenExcellence Multiparameter seadmega (S479; Mettler Toledo).



Joonis 7. MemBrain P EDR-Z elektrodialüüsi seadme üldvaated (vasakul eestvaade, paremal külgvaates näha seadmega ühendatud pH ja elektrijuhtivuse andurid)

Katsetel kasutatud elektrodialüüsi seadme tööpõhimõte on järgnev (joonis 8). Demineraliseeritav tooraine suunatakse mahutist läbi pumba EDR-Z/10-0,8 moodulisse, kus toimub demineraliseerimine. Tooraines olevad negatiivse laenguga anioonid liiguvad elektrivälja toimetel positiivselt laetud anoodi suunas, läbides seejuures anioone läbilaskva membraani – edasist liikumist anoodi suunas takistab katioone läbilaskev membraan. Sarnaselt toimub positiivse laenguga kationide liikumine läbi katioone läbilaskva membraani katoodi suunas. Moodulisse suunatakse lisaks demineraliseeritavale lahusele ka absorptsioonilahus, mis võtab vastu demineraliseeritavast lahusest eralduvaid ioone. Lisaks läbib moodulit ka elektrodilahus, mis ümbritseb elektroode. Kõikide lahuste korral toimub nende pidev süsteemis ringlemine, mistõttu liiguvad lahused moodulist väljudes tagasi vastavasse mahutisse ning kogu protsess kordub. Moodulist väljuv demineraliseeritav lahus läbib enne mahutisse minemist veel spetsiaalse raku, kuhu on kinnitatud pH ja elektrijuhtivuse andurid. Tabelis 3 on esitatud elektrodialüüsi seadme spetsifikatsioon.



Joonis 8. Autori koostatud MemBrain P EDR-Z elektrodialüüsi seadme tööpõhimõtte skeem

Tabel 3. Elektrodialüüsi seadme spetsifikatsioon

Parameeter	Väärtus
Mooduli efektiivne pindala, cm ²	1344
Anioon-selektiivsete membraanide RALEX AM(H)-PES arv, membraani funktsionaalne rühm	10, R – (CH ₃) ₃ N ⁺
Katsoon-selektiivsete membraanide RALEX CM(H)-PES arv, membraani funktsionaalne rühm	11, R – SO ₃ ⁻
Elektroodide arv	2
Max rakendatav pinge, V	24
Max voolutugevus, A	2
Optimaalne voolukiirus demineraliseeritaval lahusel ja absorptsioonilahusel, l/h	45-65
Optimaalne voolukiirus elektrodilahusel, l/h	50-60
Optimaalne temperatuur demineraliseeritaval lahusel, °C	20-30
Tootjafirma, päritolumaa	MemBrain s.r.o., Tšehhi

Lähtuvalt seadme spetsifikatsioonis välja toodud optimaalsetest parameetritest, valiti katsete läbiviimiseks tabelis 4 esitatud väärtused. Eelkatsete käigus selgus, et kui voolutugevus on katse alguses väiksem kui 0,15 A, siis lahuse elektrijuhtivus väheneb aeglaselt ning demineraliseerimise protsess muutub ajaliselt ebaefektiivseks. Pinge ja soolade eralduse vaheline seos on toodud välja ka kirjanduses – Mohammadi *et al.* leidsid, et mida suurem on pinge, seda suurem on soolade eraldus, sest liikumapanev jõud on suurem (2004: 381). Seetõttu lähtuti pinge seadmisel sellest, et voolutugevus oleks katset alustades > 0,15 A, millele vastas pinge katse alguses maksimaalselt 18,3 V – antud näitajate saavutamiseks seati regulaatori näit maksimaalselt 47-ni.

Tabel 4. Elektrodialüüsi läbiviimisel kasutatud parameetrid

Parameeter	Nimetus, väärtus
Absorptsioonilahus, kogus, l	Vesi, 1,0
Elektrodilahus, kogus, l	Na ₂ SO ₄ , (20 g/l), 0,25
Demineraliseeritava lahuse voolukiirus, l/h	60
Absorptsioonilahuse voolukiirus, l/h	60
Elektrodilahuse voolukiirus, l/h	50
Demineraliseeritava lahuse algtemperatuur, °C	20
Voolutugevus, A	> 0,15

2.5. Keemilised analüüsid

Järgnevalt kirjeldatud analüüsimeetodeid kasutati katsete käigus kogutud proovide analüüsimiseks.

Kuivaine- ja mineraalainesisaldused määrati gravimeetrilisel teel, kuivatades esmalt proovi termokapis 102 ± 2 °C juures konstantse kaaluni ning seejärel mineraalainestades 5 tundi muhvelahjus 540-550 °C juures, vastavalt ISO 6731:2010(E) ja IDF 21:2010(E) standardile.

Fosforisisaldus määrati vastavalt ISO 9874: 2006 standardile, kasutades mineraalainestamisel saadud tuhka. Vesinikkloriidiga lahustatud mineraalainelahusest tekitati molübdaadi-askorbiinhappe lahusega kompleks, mille neelduvus mõõdeti spektromeetriliselt 820 nm juures.

Kaltsiumi, magneesiumi, kaaliumi ja naatriumi sisaldused määrati vastavalt ISO 8070:2007 / IDF 119:2007 standardile aatomabsorptsioon spektromeetrilisel meetodil, kasutades aatomabsorptsioon-spektromeetrit ContrAA[®] 700 (Analytic Jena AG). Analüüsid teostati Söötmisteaduse õppetooli laboris.

Kloriidi sisalduse määramisel kasutati standardmetoodikat EVS-EN ISO 5943 V2:2006, mida kohandati vadaku analüüsimiseks. Selleks kaaluti 0,001 g täpsusega 25 g uuritavat proovi tiitrimisnõusse, hapestati 25 ml 2,5%-lise lämmastikhappe lahusega ning määrati kloriidioonid potentsiomeetriliselt 0,1 mol/L hõbenitraadi standardlahusega tiitrimisel, kasutades titraatorit T50 (Mettler Toledo).

Vadaku valgu-, laktoosi- ja rasvasisalduse analüüsid teostati Veterinaar- ja Toidulaboratooriumis.

2.6. Filtreerimise efektiivsuse hindamine

Antud töös kasutati filtreerimise efektiivsuse hindamisel järgnevaid valemeid.

Nano- ja diafiltratsiooni fraktsioneerimise kvalitatiivset täpsust ehk selektiivsust mineraalelementide suhtes hinnati järgmiselt:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100, \text{ kus}$$

R – selektiivsus (%),

C_p – vaadeldava aine kontsentratsioon filtraadis (g/l),

C_f – vaadeldava aine kontsentratsioon algtooraines (g/l). (Chandrapala *et al.* 2016: 20, Kiis, Mahla 2004: 57)

Elektrodialüüsi demineraliseerimise efektiivsust mineraalaine- ja mineraalelementide sisalduse vähendamise suhtes arvutati järgnevalt:

$$S(\%) = \frac{\text{algkontsentratsioon} - \text{lõppkontsentratsioon}}{\text{algkontsentratsioon}} \cdot 100, \text{ kus}$$

S – soolade eraldusaste (%) (Mohammadi *et al.* 2004: 381).

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Katsetel kasutatud vadaku üldkoostisnäitajad

Katsete teostamisel kasutatud hapu vadaku keemiliste analüüside mõõtmistulemustest selgus (tabel 5), et kasutatud vadaku koostis sarnaneb kirjanduses toodud andmetega. Erinevused esinesid vaid mineraalelementide sisaldustes – käesolevas töös kasutatud vadaku kaltsiumi-, fosfori- ja magneesiumisisaldused olid võrreldes Jelen (2002: 2740) ning Theoleyre, Gula (2004: 1) andmetega suuremad (vt tabel 1), mis võib olla tingitud nii tooraine eripäradest kui tööstustes kasutatavate vadaku saamise tehnoloogiate iseärasustest.

Tabel 5. Katseteks kasutatud vadaku koostis

Üldkoostisnäitajad (%)

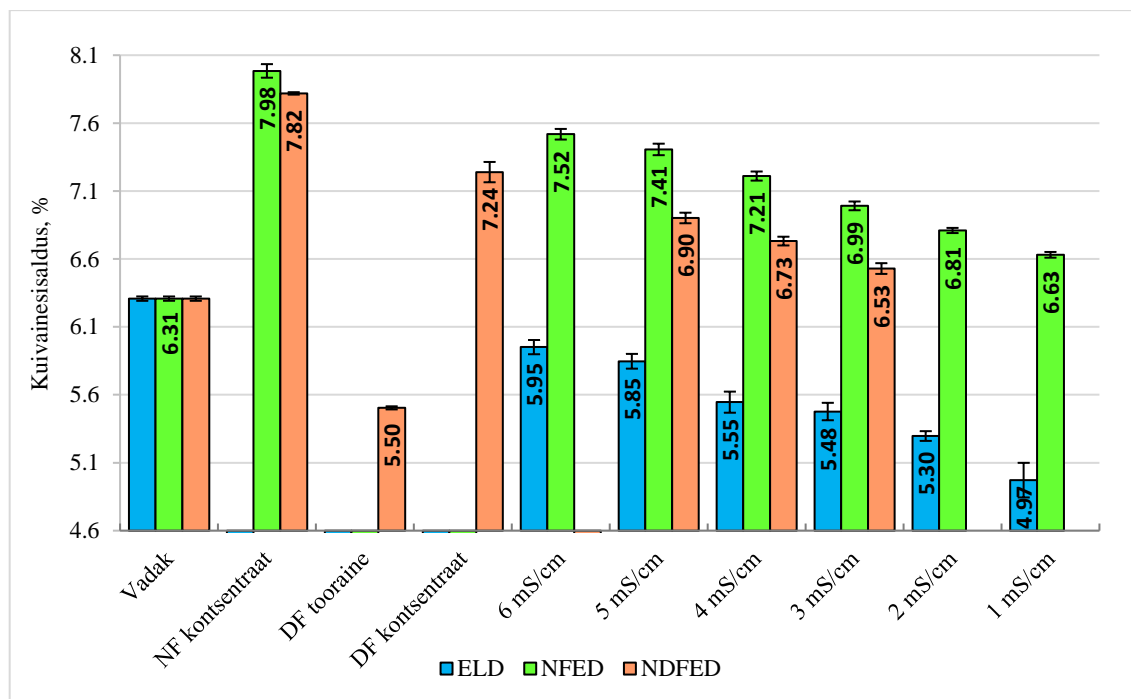
Kuivaine	Laktoos	Valk	Mineraalained	Rasv	pH
6,31	4,20	0,84	0,73	0,022	4,57

Mineraalaineline koostis (mg/kg)

Kaltsium	Kaalium	Kloriid	Fosfor	Naatrium	Magneesium
1535	1390	783,0	758,5	391,0	117,4

3.2. Vadaku kuivaine- ja mineraalainesisalduse muutused

Nano- ja diafiltratsioonil toimunud muutused kuivainesisalduses. Nano- ja diafiltratsioonil toimunud vadaku kontsentreerimisprotsesside kulg on esitatud joonisel 9. Kuigi vadaku kuivainesisaldus oli suurem kui diafiltratsiooniks kasutatud toorainel, olid mõlemal filtreerimisprotsessil kontsentreerimise astmed ligikaudu võrdsed, vastavalt 1,20- ja 1,24-kordsed.



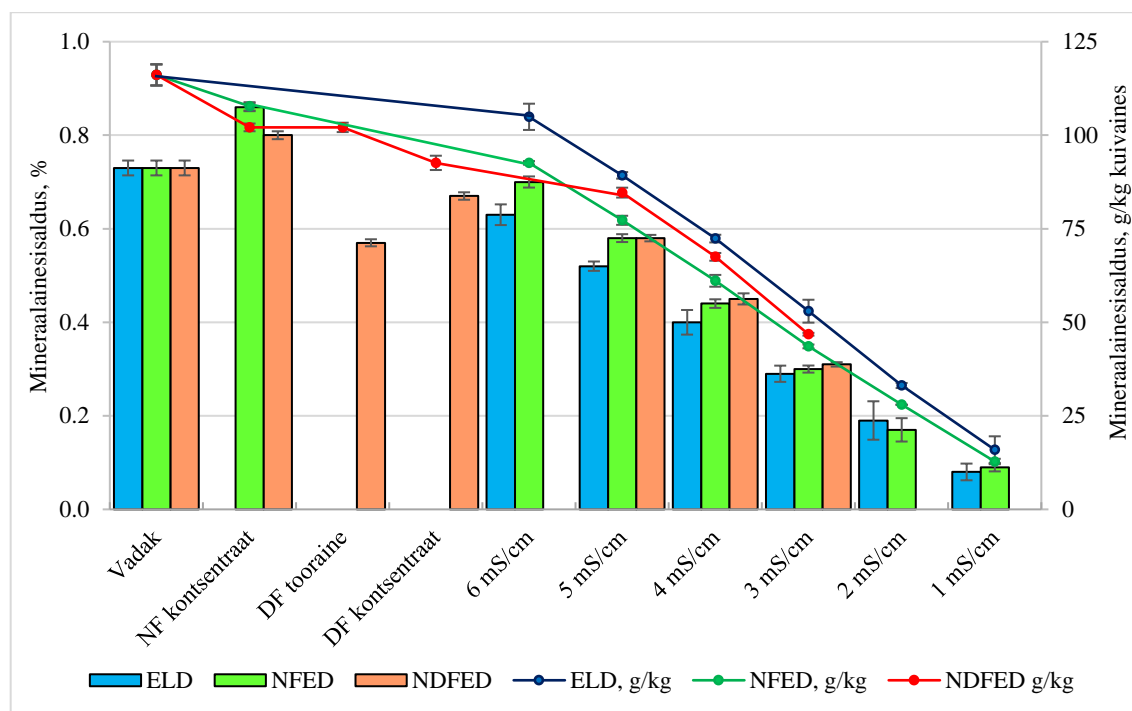
Joonis 9. Vadaku kuivainesisalduse muutused demineraliseerimise käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Elektrodialüüsil toimunud muutused kuivainesisalduses. Kõikide katsemeetodite käigus langesid elektrodialüüsi suunatud toorainete kuivainesisaldused. ELD ja NFED käigus teostatud elektrodialüüsidel langesid kuivainesisaldused ~20%, NDFED elektrodialüüsil langes seevastu tooraine kuivainesisaldus vaid ~10%, põhjustatuna suuremast lõpp-elektrijuhtivusest. Elektrodialüüsi suunatud toorainete alg- ja lõppkuivainesisalduste vahel esines tugev statistiliselt oluline seos ($r=0,91$; $p=0,01$). Elektrodialüüsi käigus vadaku, nanofiltratsiooni ja diafiltratsiooni kontsentradi kuivainesisalduse langused on põhjustatud peamiselt mineraalainete eraldusest.

Nano- ja diafiltratsiooni toimunud muutused mineraalainesisalduses. Joonisel 10 on näha, et nanofiltratsiooni käigus vadaku mineraalainesisaldus suurenes, samuti toimus ka diafiltratsiooni käigus mineraalainesisalduse suurenemine, mis on põhjustatud protsesside käigus toimunud kontsentreerumisega. Nano- ja diafiltratsiooni kontsentradi kuivaine- ja mineraalainesisalduse vahel leiti tugev seos, kuid arvatavasti proovide vähesel arvul tõttu ei osutunud see seos statistiliselt oluliseks ($r=0,99$, $p=0,07$).

Võrreldes nano- ja diafiltratsiooni käigus kasutatud membraanide selektiivsust mineraalainete suhtes, selgub, et mõlemal juhul olid selektiivsused peaaegu võrdsed (71,9%

ja 71,2%). Antud tulemus oli ootuspärane, kuna mõlemal juhul kasutati samu membraane ning töörihkusid, millest selektiivsus sõltub. Sarnase tulemuse – 65,7%, saavutasid vadaku nanofiltratsioonil ka Dec ja Chojnowski (2007: 329). Seega võib öelda, et nano- ja diafiltratsioon olid mineraalainete eraldamises sama efektiivsed.



Joonis 10. Vadaku mineraalainesisalduse (tulpadena) ning kuivaine mineraalainesisalduse (joontena) muutus erinevate demineraliseerimise meetodite käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Vaadeldes nano- ja diafiltratsiooni kontsentraatide mineraalainesisaldust kuivaines, selgus, et tegelikult toimusid mõlema filtreerimise käigus kuivaines mineraalainesisalduse vähenemised. Nanofiltratsiooni käigus vähenes mineraalainesisaldus kuivaines 7-12% ning diafiltratsiooni käigus 9%. Seega on mõlemad protsessid mineraalainesisalduse alandamisel efektiivsed ning diafiltratsiooni lisamine nanofiltratsioonile õigustatud. Kuigi Dec ja Chojnowski (2006: 88; 2007: 327, 328) on välja toonud, et nanofiltratsiooniga on võimalik eraldada ligikaudu 30% ning diafiltratsiooniga üle 40% mineraalaineid, jäi antud magistritöös nii nano- kui diafiltratsioonide käigus mineraalainete eraldamise tase madalamale. Põhjus võib olla selles, et antud katse käigus tõusis vadaku kuivainesisaldus nanofiltratsiooniga 8%-ni, kirjanduses eelpool viidatud uuringus kontsentreeriti vadak aga

17,4%-ni, mistõttu oli sealt eraldunud rohkem filtraati ja sellest tulenevalt ka mineraalaineid (*Ibid.*: 88).

Elektrodialüüsil toimunud muutused mineraalainesisalduses. ELD käigus teostatud elektrodialüüsiga vähenes vadaku mineraalainesisaldus 89,0% (0,73%-lt 0,08%-ni), NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüs vähendas tooraine mineraalainesisaldusi vastavalt 89,5% (0,86%-lt 0,09%-ni) ja 53,7% (0,67%-lt 0,31%-ni). Kuna elektrodialüüsiks kasutatud toorainete kuivainesisaldused olid erinevad, siis võrreldes mineraalainesisaldusi kuivaines, selgus, et ELD, NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüsidel olid mineraalainesisalduste vähenemised vastavalt 86,3%, 88,0% ja 50,0%. Seega saavutati ELD ja NFED käigus sarnased demineralisatsioonistmed kui Diblikova *et al.* uurimuses (2010: 213), kus eemaldati ligikaudu 95% mineraalainetest.

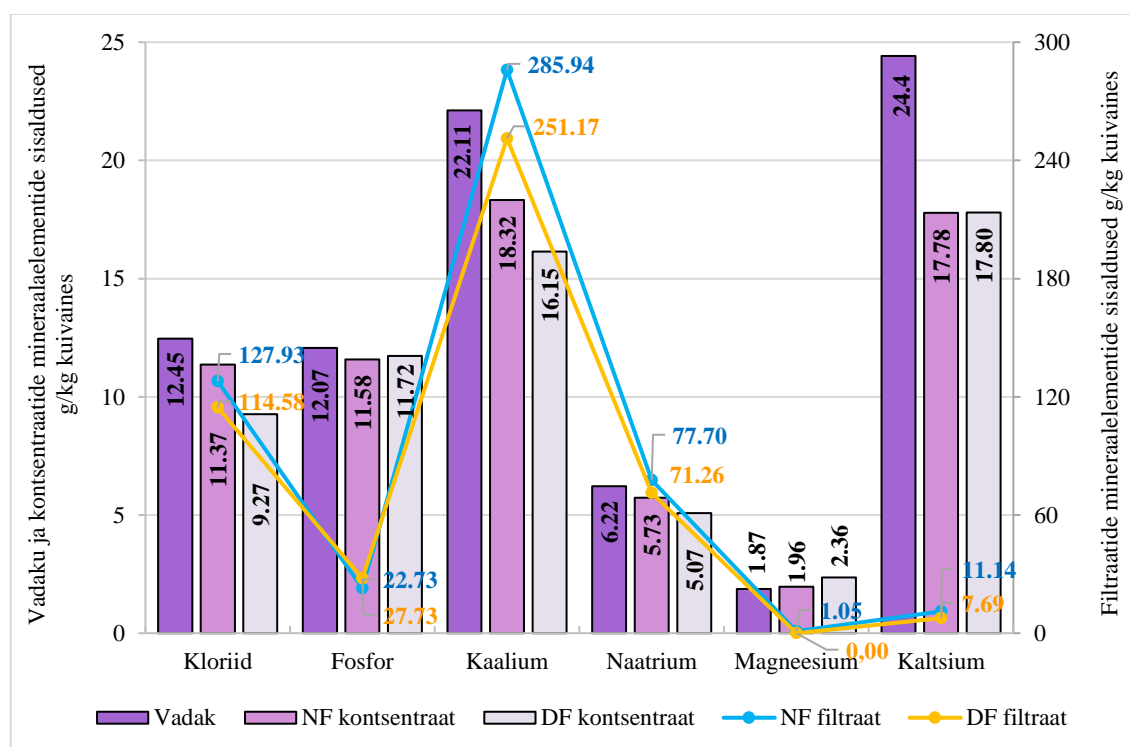
Mineraalainesisalduse muutused olid võrdlemisi sarnased iga 1 mS/cm elektrijuhtivuse vahemiku korral. Kui ELD ja NFED puhul olid elektrodialüüsil mineraalainesisalduse langused 1 mS/cm elektrijuhtivuse languse korral sarnased, keskmiselt 0,11% (varieeruvus vahemikus 0,10-0,12%) ja 0,12% (varieeruvus vahemikus 0,09-0,14%), siis NDFED puhul oli see mõnevõrra kõrgem – 0,14% (varieeruvus vahemikus 0,13-0,14%). Kuna mineraalainesisalduse langused iga katsemeetodi käigus teostatud elektrodialüüsil olid lineaarsed, siis on elektrijuhtivuse languse abil võimalik prognoosida demineraliseeritava toote mineraalainesisalduse vähenemist – elektrijuhtivuse vähenemine ühe mS/cm võrra vähendab mineraalainesisaldust ELD katsemeetodi käigus teostatud elektrodialüüsil 14,8%, NFED korral 14,9% ning NDFED korral 19,9%.

NDFED käigus teostatud elektrodialüüsi kestvus oli võrreldes teiste katsemeetoditega pikem ning mineraalainesisalduse langus katse lõppedes väiksem. Seega võib väita, et elektrodialüüsil saavutatakse suurem mineraalainesisalduse langus juhul, kui lähtematerjali mineraalainesisaldus on suurem, kuigi antud seos ei osutunud statistiliselt oluliseks ($r=0,90$; $p=0,28$). Lähtematerjali kuivainesisalduse ja mineraalainesisalduse languse vahel seost ei leitud ($r=0,22$; $p>0,05$).

Kuna nano- ja diafiltratsiooni käigus toimus vadaku kontsentreerumine ning elektrodialüüsi käigus vadaku kuivainesisalduse vähenemine, siis on järgnevates arutlustes demineraliseerimise efektiivsuse hindamisel viidud erinevate mineraalelementide üldsisaldused üle mineraalelementide sisaldusteks kuivaine kohta.

3.3. Nano- ja diafiltratsiooni toimunud muutused mineraalelementide sisaldustes

Kuna nano- ja diafiltratsiooni filtraatidel moodustasid mineraalained kuivainest suurema osakaalu (54-55%) kui vadaku (12%) ja kontsentratsioonide korral (9-11%), siis oli filtraatide kuivaines mineraalelementide summaarne sisaldus suurem. Kõige suurem erinevus oli kaaliumi ja naatriumi sisaldustes – nanofiltratsiooni filtraat sisaldas nimetatud mineraalelemente kuivaine kohta ligikaudu 13 korda rohkem kui vadak (joonis 11). Võrreldes vadakuga sisaldasid nano- ja diafiltratsiooni filtraadid kuivaines kõiki ühevalentseid ioone rohkem ning mitmevalentseid kaltsium- ja magneesiumioone vähem.



Joonis 11. Mineraalelementide sisaldused nano- ja diafiltratsiooni käigus tekkinud fraktsioonides

Vadaku nanofiltratsioonis ja nanofiltratsiooni kontsentratsiooni diafiltratsioonis eraldus filtraatidesse K, Na ja Cl kordades rohkem kui Ca ja Mg (tabel 6). Ühevalentseid mineraalelemente eraldati nano- ja diafiltratsiooni käigus 16,6-24,6%, kaltsiumi ja magneesiumi eraldus filtraatidesse vähem kui 1% (v.a magneesium nanofiltratsioonis). Antud töö tulemused kinnitavad Greiter *et al.* väiteid (2002: 92), et ühevalentsed ioonid liiguvad läbi membraani suuremas koguses kui mitmevalentsed ioonid, põhjustatuna

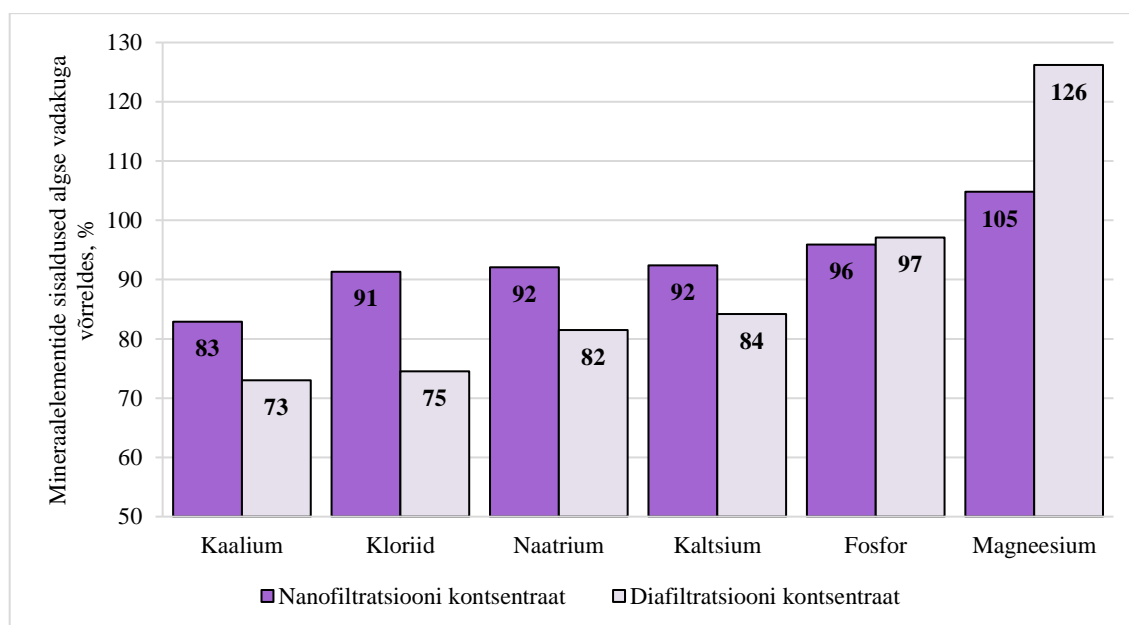
ühevalentsete ionide väiksemast molekulmassist. Nanofiltratsiooniga eraldus kõiki uuritud elemente (v.a fosforit) rohkem filtraati kui diafiltratsioonil.

Tabel 6. Nano- ja diafiltratsiooni käigus filtraatidesse eraldunud mineraalelementide osakaalud (%)

	Kaalium	Naatrium	Kloriid	Fosfor	Kaltsium	Magneesium
NF filtraat	24,6	23,7	19,5	3,6	0,9	1,1
DF filtraat	20,5	19,7	16,6	3,9	0,7	ND*

*Märkus. ND (ingl *not detected*), sisaldus jäi alla kvantifitseerimise piiri

Selgus, et nanofiltratsiooni käigus alanesid mineraalelementide sisaldused vastavas järjestuses: $K > Cl \approx Na \approx Ca > P$ (joonis 12). Magneesium seevastu aga kontsentreerus nanofiltratsiooni käigus. Võttes aluseks, et diafiltratsiooni teostamisel oli lähtematerjaliks nanofiltratsiooni kontsentraadi ja destilleeritud vee segu, siis alanesid diafiltratsiooni käigus mineraalelementide sisaldused nanofiltratsiooniga üsna sarnases järjestuses: $Cl > K > Na > Ca$. Kuigi diafiltratsiooni lõppedes sisaldas saadud kontsentraat vähem fosforit kui algne vadak, siis eelnevat arvesse võttes, toimus diafiltratsiooni käigus lisaks magneesiumi kontsentreerumisele ka 1%-line fosfori kontsentreerumine. Magneesiumi ja fosfori kontsentreerumist diafiltratsiooni käigus on täheldanud ka Roman *et al.* (2009: 290-294), põhjuseks mitmevalentsete mineraalelementide suurem molekulmass.



Joonis 12. Mineraalelementide sisaldused nano- ja diafiltratsiooni kontsentraadides võrreldes algse vadaku mineraalelementide sisaldustega

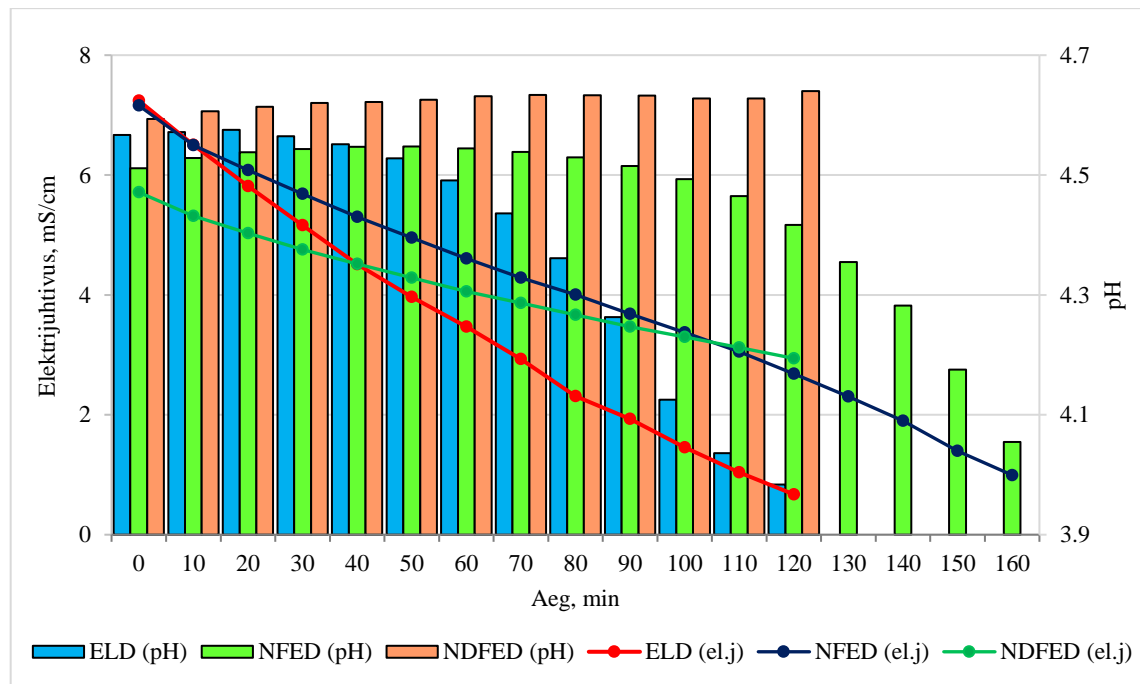
Greiter *et al.* (2002: 92) saavutasid vadaku nanofiltratsioonis ligikaudu 70%-lise ühevalentsete mineraalelemente (Na, Cl ja K) eemalduse, samas kui antud töös eemaldati nimetatud mineraalelemente kokku vaid ~34%. Põhjuseks on see, et Greiter *et al.* töös toimus vadaku nanofiltratsioonis kolmekordne kontsentreerumine, mistõttu oli sealt filtraadina eraldunud ka rohkem mineraalaineid.

Tulemustest ilmnes, et nano- ja diafiltratsioon olid erinevate mineraalainete eraldamises sama tõhusad, seega ei esinenud seost mineraalainete eraldamise efektiivsuse ning tooraine algse kuivainesisalduse vahel ($r=0,1$; $p=0,74$). Selgus, et nano- ja diafiltratsioon on efektiivsed eelkõige ühevalentsete ionide eraldamises, kontsentreerides seevastu vadakus toitumuslikust seisukohast väärtuslikke magneesiumioone (Pitsi *et al.* 2017: 201, 202). Eemaldamiseks veelgi ühevalentseid ioone, on otstarbekam viia läbi pigem mitmekordne diafiltratsioon nanofiltratsiooni protsessi pikendamise asemel, kuna see eemaldab rohkem Cl, Na ning kontsentreerib efektiivsemalt Mg kui nanofiltratsioon.

3.4. Elektrodialüüsil toimunud muutused

3.4.1. Elektri juhtivuse ja pH muutused

Võrreldes elektri juhtivuse langusi katsemeetodite käigus, on jooniselt 13 näha, et ELD käigus teostatud elektrodialüüsi korral vähenes elektri juhtivus 1 mS/cm-ni 110 minutiga, NFED korral 160 minutiga ning NDFED korral saavutati 120 minutiga lõpp-elektri juhtivuseks vaid 3 mS/cm. Elektri juhtivus langes kõige kiiremini iga katsemeetodi korral esimese 30 minuti jooksul, peale mida hakkas langus iga 30 minuti tagant väiksemaks jääma. Selgus, et 10 minutiga langes elektri juhtivus keskmiselt ELD käigus 0,55 mS/cm, NFED käigus 0,39 mS/cm ning NDFED käigus 0,23 mS/cm. Põhjus võib olla selles, et NDFED puhul oli tooraine mineraalainesisaldus kuivaines kõige väiksem eelnevalt teostatud nano- ja diafiltratsiooni tõttu. Seega võib arvata, et mida suurem on tooraine mineraalainesisaldus kuivaines, seda kiiremini langeb elektri juhtivus. Nimetatud seost kinnitab ka elektri juhtivuse languse ja mineraalainesisaldus kuivaines vaheline tugev, kuid arvatavasti väheste paralleelmõõtmiste tõttu statistiliselt mitteoluliseks osutunud seos ($r=0,98$; $p=0,11$).



Joonis 13. Elektri juhtivuse ning pH muutused elektrodialüüsi käigus

Perez *et al.* (1994: 188) leidsid uurimuses, et 60 minutiga on võimalik saavutada vadaku ligikaudu 50%-line demineralisatsioon, sama ajaga saavutati võrdne tulemus antud töös ELD käigus. NFED ja NDFED käigus kulub 50%-lise demineralisatsiooni saavutamiseks aga 110-120 minutit. Seega on nano- ja diafiltratsioonil elektrodialüüsi demineraliseerimise kiirusele negatiivne mõju.

Vaadates pH muutusi elektrodialüüsi käigus, selgus, et ELD ja NFED käigus vähenesid pH-väärtused vastavalt 0,58 ja 0,46 ühikut. Sarnaseid pH muutusi elektrodialüüsi käigus on täheldanud ka Perez *et al.* (1994: 184-186).

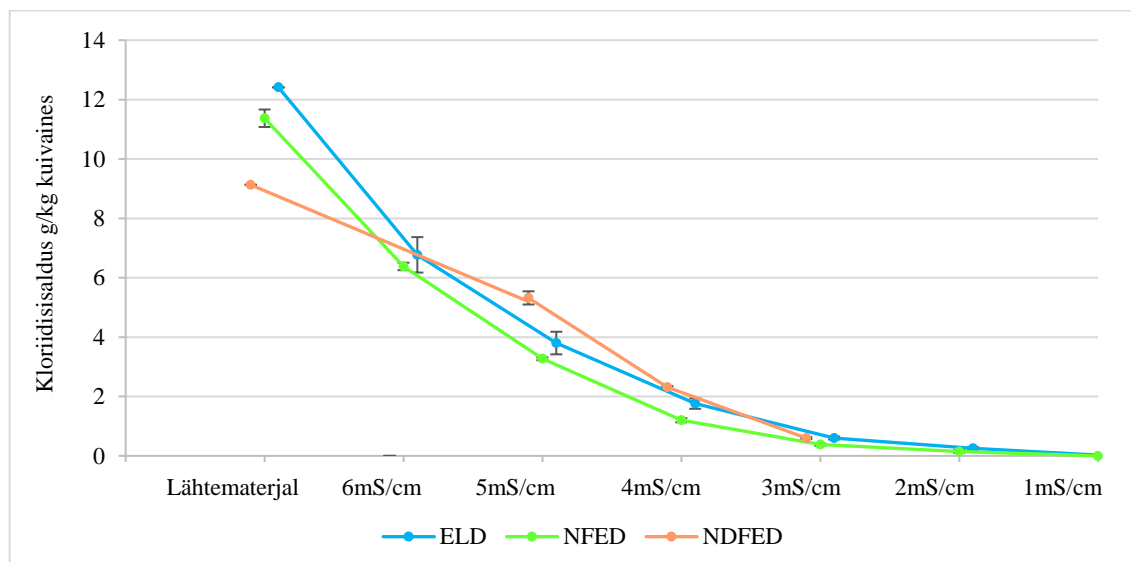
ELD ja NFED käigus teostatud elektrodialüüsiga hakkasid pH langused kiirenema peale 50%-lise demineralisatsiooni saavutamist – kuni 50%-lise demineralisatsiooni saavutamiseni oli ELD ja NFED käigus teostatud elektrodialüüsi pH langused 10 minutiga keskmiselt vastavalt 0,013 ning 0,004 ühikut. Peale 50%-list demineralisatsiooni olid pH langused 10 minutiga keskmiselt aga ELD käigus teostatud elektrodialüüsi puhul 0,085 ning NFED puhul 0,082 ühikut.

Elektri juhtivuse ja pH vahel leiti tugevad statistiliselt olulised ($p < 0,05$) seosed – ELD ja NFED puhul kaasnes elektrodialüüsi käigus elektri juhtivuse vähenemisega pH langus (vastavalt $r = 0,89$ ja $r = 0,81$), NDFED korral oli see seos aga vastassuunaline ($r = -0,90$).

3.4.2. Mineraalelementide sisalduste muutused

Järgnevas mineraalelementide sisalduste muutuste arutelus on iga katsemeetodi korral elektrodialüüsi lähtematerjal erinev – ELD katsemeetodi korral oli elektrodialüüsi lähtematerjaliks eeltöödeldud vadak, NFED korral nanofiltratsiooni kontsentraat ning NDFED korral diafiltratsiooni kontsentraat.

Kloriidisisalduse muutused. ELD ja NFED puhul langesid elektrodialüüsi protsessi lõpuks kloriidisisaldused alla kvantifitseerimise piiri ehk $<0,01$ g/kg kohta. NDFED puhul jäi kloriidisisaldus elektrodialüüsi lõppedes 0,6 g/kg kuivaine kohta (joonis 14). Kõige kiirem oli kloriidisisalduse langus elektrodialüüsi alguses, elektrijuhtivuse langusega muutusid ka kloriidisisalduse langused järjest aeglasemaks. Iga vähenenud 1 mS/cm elektrijuhtivuse kohta langes kloriidisisaldus vastavalt ELD 2,1 g/kg, NFED 1,9 g/kg ja NDFED 2,9 g/kg ning kolme katsemeetodi keskmiselt 2,3 g/kg kuivaine kohta. Kuna elektrodialüüsiks kasutatud lähtematerjalide mineraalelementide algseid sisaldused on erinevad, ei anna erinevate elementide sisaldused g/kg kuivaines väärtuste võrdlemine adekvaatset tulemust. Sellest lähtuvalt on arvestatud kloriidisisalduse protsentuaalset langust elektrijuhtivuse ühe ühiku languse kohta – kloriidisisalduse puhul oli selleks languseks keskmiselt 21,4%.



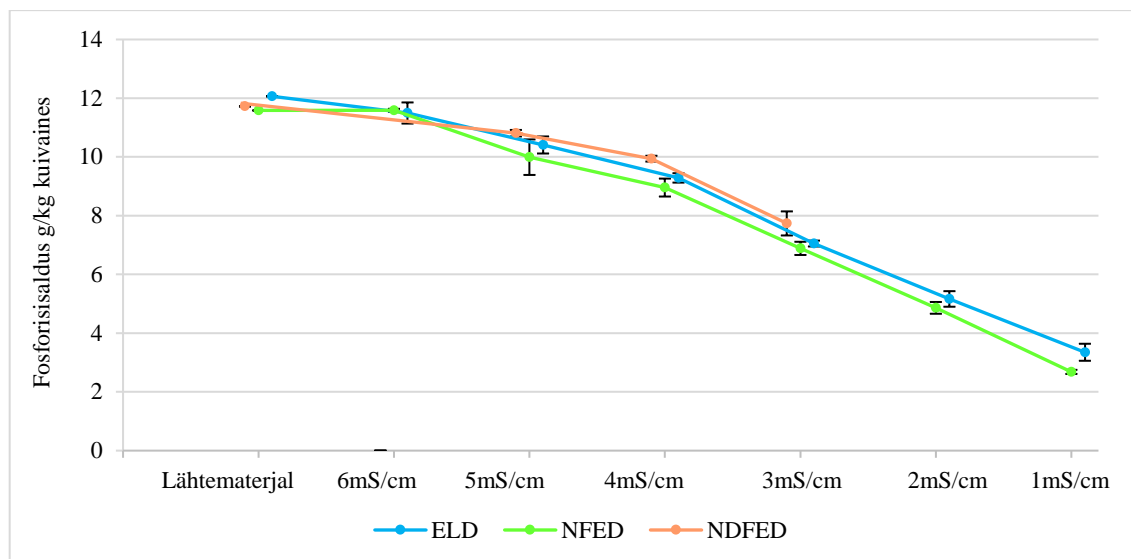
Joonis 14. Kloriidisisalduse muutused elektrodialüüside käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Erinevate meetodite korral erinesid kloriidisisaldused kuivaines statistiliselt oluliselt vaid 4 mS/cm elektri juhtivuse juures ELD ja NFED vahel ($p=0,02$), 3 mS/cm juures ELD ja NFED ($p=0,03$) ning NFED ja NDFED vahel ($p=0,01$) ning 2 mS/cm juures ELD ja NFED vahel ($p=4,7 \cdot 10^{-9}$).

Kuigi NDFED puhul oli algtooraine elektri juhtivus kõige madalam, oli selle kloriidisisaldus langenud 3 mS/cm elektri juhtivuseks teiste katsemeetoditega võrreldes samale tasemele. Selleks ajaks kui vadal oli saavutanud elektri juhtivuse 3 mS/cm, oli iga katsemeetodiga eemaldatud üle 90% kloriidist, seega pole kloriidi eemaldamise seisukohast otstarbekas elektrodialüüsi kauem läbi viia.

Fosforisisalduse muutused. Kui kloriidisisaldused langesid kiiremini katse alguses, siis fosforisisaldused langesid märgatavalt kiiremini just katsete teisel poolel (joonis 15). Fosforisisalduse langesid iga katsemeetodi puhul võrdlemisi sarnaselt – erinevate meetodite korral ei erinenud fosforisisaldused kuivaines statistiliselt oluliselt mitte üheski punktis ($p>0,05$). ELD korral oli keskmine fosfori langus 1 mS/cm kohta 1,45 g/kg kuivaine kohta, NFED ja NDFED korral vastavalt 1,48 g/kg ja 1,33 g/kg kuivaine kohta, olles kõikide katsemeetodite keskmiselt 1,42 g/kg kuivaine kohta. See moodustab keskmiselt 1 mS/cm elektri juhtivuse kohta 12,0% kloriidisisalduse languse, mis on madalam kloriidisisalduse langusega võrreldes (21,4%). See näitab, et võrreldes kloriidiga, eraldus fosfor oluliselt aeglasemalt ning väiksemas koguses. Sama on täheldatud ka teistes uurimustes (Bouchoux *et al.* 2006: 270), põhjustatuna sellest, et kloriidioonidel on fosfaatioonidest väiksem molekulmass.

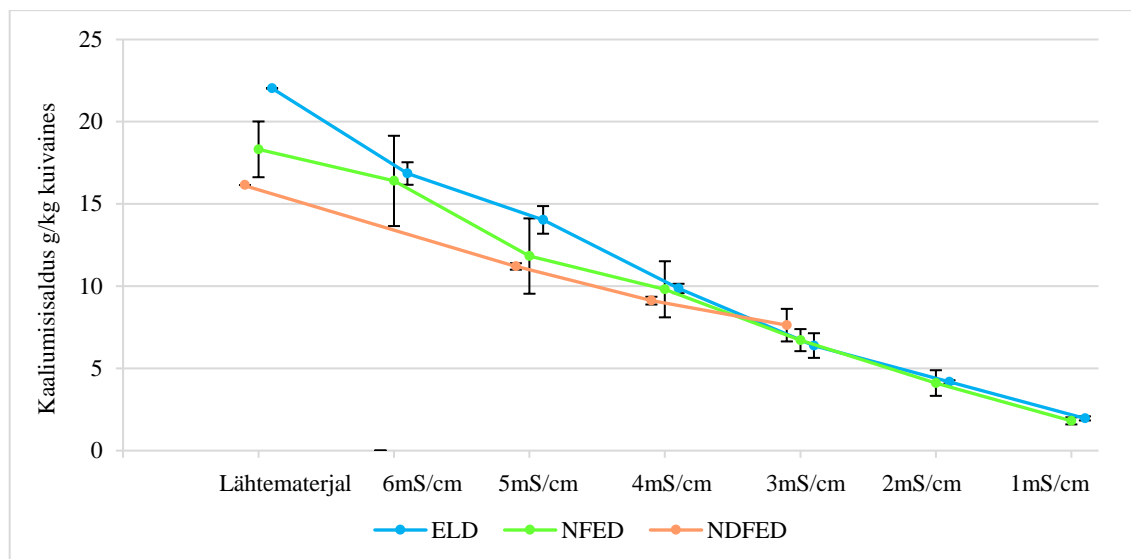
Kokkuvõttes langesid kuivaine fosforisisaldused ELD, NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüsi käigus vastavalt: 72,2%, 76,9% ja 34,0%.



Joonis 15. Fosforisisalduse muutused elektrodialüüside käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Kaaliumisisalduse muutused. Kuigi ELD ja NFED puhul olid toorainete kaaliumisisaldused erinevad ning 6 mS/cm ja 5 mS/cm elektrijuhtivuse korral esinesid erinevate katsemeetodite korral kaaliumisisaldustes erinevused (joonis 16), ei olnud sarnaselt teiste punktidega ka need kaaliumisisalduste erinevused statistiliselt olulised ($p > 0,05$). Kaaliumisisaldused alanesid kõikide katsemeetodite korral rohkem kui fosforisisaldused (ELD 92%, NFED 90%, NDFED 53%). Põhjuseks on see, et kaalium on ühevalentne ioon ning selle laeng on väiksem, mistõttu ei seostu see nii tugevalt membraaniga kui suurema laenguga fosfaatioonid.

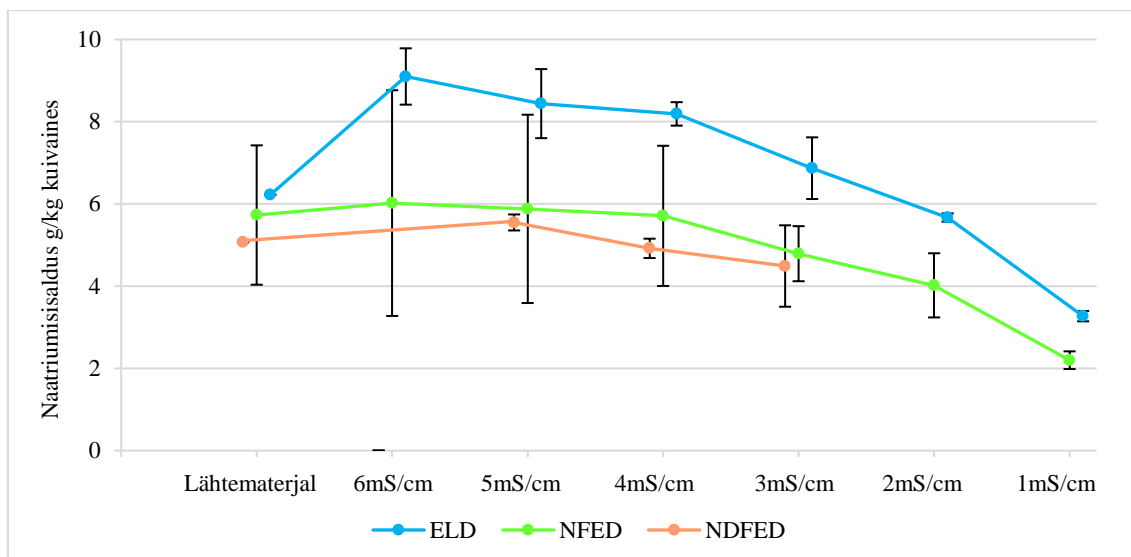
Kõikide katsemeetodite puhul oli kaaliumisisalduse langus 1 mS/cm elektrijuhtivuse kohta keskmiselt 2,98 g/kg kuivaine kohta, mis moodustab keskmiselt 15,9%-lise kaaliumisisalduse languse 1 mS/cm elektrijuhtivuse languse kohta. See muutus on väiksem kui kloriidil ning suurem kui fosforil. Põhjus võib seisneda selles, et kaaliumiooni molekulmass on kloriidi ja fosfori molekulmassi vahepeal.



Joonis 16. Kaaliumisisalduse muutused elektrodialüüside käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Naatriumisisalduse muutused. Kui teiste mineraalelementide sisaldustes esines katse alguses langus, siis naatriumi puhul seda langust ei toimunud (joonis 17), kusjuures ELD katsemeetodi käigus oli naatriumisisalduse tõus statistiliselt oluline ($p=0,02$). Kui pidada selle põhjustajaks elektrodilahusena kasutatud Na_2SO_4 ja selle võimalikku lekkimist vadakusse, oleksid pidanud kõikide katsemeetodite puhul naatriumisisaldused sarnaselt tõusma.

Naatriumisisaldused langesid võrreldes teiste mineraalelementidega märgatavalt vähem, mida näitab asjaolu, et keskmine naatriumisisalduse langus 1 mS/cm elektrijuhtivuse kohta oli vaid 0,42 g/kg kuivaine kohta, mis teeb 1 mS/cm elektrijuhtivuse languse kohta naatriumisisalduse languseks vaid 7,3%. Naatriumisisalduse langus oli statistiliselt oluline vaid NFED meetodi käigus teostatud elektrodialüüsi puhul ($p=0,05$). Elektrodialüüsi protsessi alguses toimunud naatriumisisalduse tõusu ning üldise naatriumisisalduse madala vähenemise põhjuste selgitamiseks on vaja läbi viia täiendavaid uuringuid.



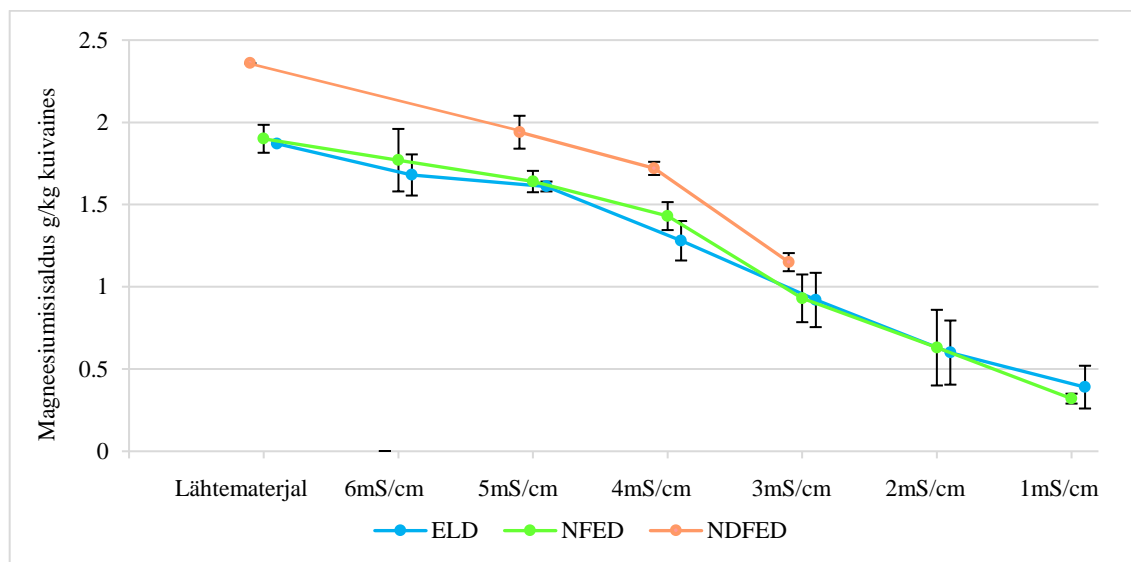
Joonis 17. Naatriumisisalduse muutused elektrodialüüside käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Kuigi naatriumioonil on väiksem laeng ja raadius kui mitmevalentsetel ionidel, eraldus see kaltsiumist ja magneesiumist väiksemas koguses. Põhjuseks on elektrodialüüsi moodulis olevad membraanid. Antud töös kasutatud membraanide külge on kinnitatud sulfonaadi funktsionaalne rühm SO^3 , mis omab tugevat külgetõmmet mitmevalentsete ionide vastu, mistõttu eralduvad need naatriumist efektiivsemalt. Võrreldes ühevalentsete kaalium- ja naatriumioonide vähenemist, siis kaaliumi sisalduse vähenemine igal katsemeetodil oli oluliselt suurem, mille põhjuseks on kaaliumi väiksem ioonne raadius ja suurem molaarne elektrijuhtivus. Nimetatud tendentsi on täheldanud ka (Zhang *et al.* 2011: 106).

Huvitav on ka asjaolu, et NDFED käigus teostatud diafiltratsioonil vähenes naatriumisisaldus sama palju (11,5%) kui elektrodialüüsi käigus (11,4%). Seega, kui teiste mineraalelementide puhul oli eraldamine kordades efektiivsem just elektrodialüüsiga, siis NDFED korral oli diafiltratsioon naatriumi eraldamises sama efektiivne kui elektrodialüüs.

Magneesiumisisalduse muutused. NDFED lõpuks oli elektrodialüüsi käigus magneesiumisisaldus langenud 51,3%, selleks ajaks (elektrijuhtivus 3 mS/cm) oli ELD magneesiumisisaldus langenud 51,2% ning NFED puhul 50,8% (joonis 18). Seega langesid kõikide katsemeetodite korral magneesiumisisaldused protsessi vältel sarnaselt, mida näitab see, et keskmine magneesiumisisalduse langus 1 mS/cm elektrijuhtivuse kohta oli vastavalt ELD 0,25 g/kg, NFED 0,26 g/kg ning NDFED 0,20 g/kg kuivaine kohta, olles keskmiselt 11,9%.

Magneesiumisisaldused langesid ELD, NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüsiga vastavalt 79,1%, 83,2% ning 51,3%. Võrreldes ühevalentsete kaaliumi ja naatriumiga, oli magneesiumi langus suurem, põhjustatuna membraanide külge kinnitatud funktsionaalsest rühmast. Magneesiumi suuremat eraldust võrreldes kaaliumi ja naatriumiga on täheldanud ka Zhang *et al.* (2011: 106), tuues põhjuseks kasutatavate membraanide tugeva külgetõmbe mitmevalentsete ionide vastu.

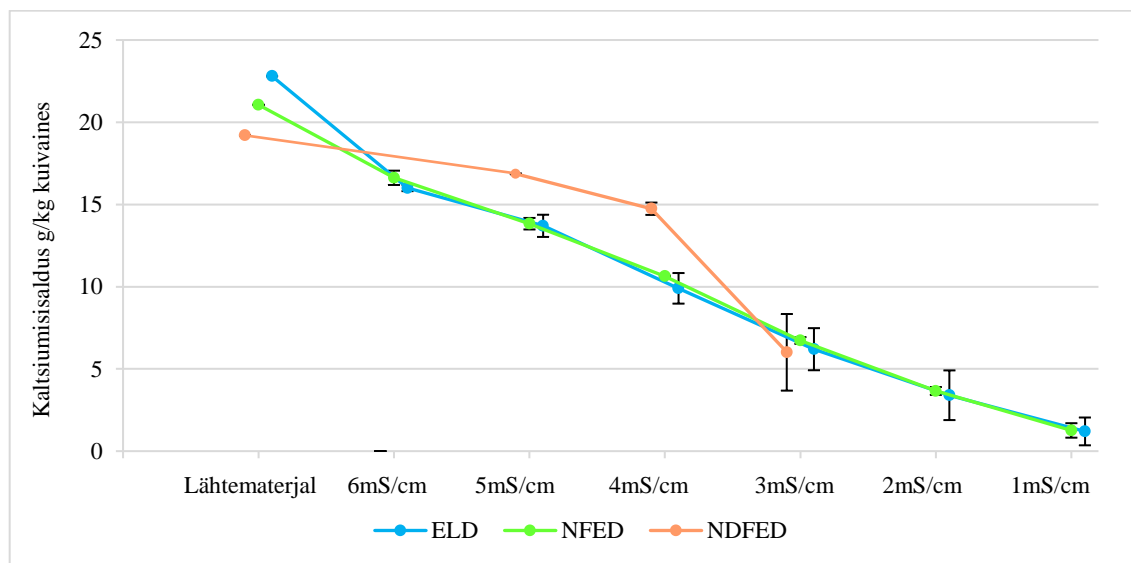


Joonis 18. Magneesiumisisalduse muutused elektrodialüüsi käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Kaltsiumisisalduse muutused. Kaltsiumisisaldused langesid erinevaid katsemeetodeid võrreldes sarnases joones (joonis 19) ning kuigi NDFED puhul oli 5 mS/cm ja 4 mS/cm elektrijuhtivuse korral näitajad teistest katsemeetoditest erinevad, ei olnud erinevused üldjuhul statistiliselt olulised, välja arvatud 4 mS/cm elektrijuhtivuse juures ELD ja NFED kaltsiumisisaldused ($p=0,02$).

Võrreldes ühevalentsete kaalium- ja naatriumioonidega, langesid kaltsiumisisaldused igal katsemeetodil rohkem. Kuigi suurema raadiuse ja laengu tõttu eralduvad mitmevalentsed ionid üldjuhul väiksemas koguses, on antud juhul suure kaltsiumisisalduse languse põhjuseks elektrodialüüsi moodulis olevad membraanid. Kirjeldatud seose on toonud välja Zhang *et al.* (2011: 106), kelle uurimuses eemaldati SO_3 funktsionaalse rühmaga membraanidega mineraalelemente vastavalt $\text{Ca} = \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$. Sarnases järjestuses eemaldati mineraalelemente ka antud töös, vastavalt $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$.

Võrreldes mitmevalentsete ionide, kaltsiumi ja magneesiumi, eraldust, siis kaltsium eraldus neist suuremas koguses: ELD Ca 94,7%, Mg 79,1%; NFED Ca 94,0%, Mg 83,2% ning NDFED Ca 68,7%, Mg 51,3%. Seda näitab ka asjaolu, et kui magneesiumi eraldus 1 mS/cm elektrijuhtivuse languse kohta keskmiselt 11,9%, siis kaltsiumi puhul oli see keskmiselt 18,1%. Põhjuseks on kaltsiumi väiksem ioonne raadius ja suurem molaarne elektrijuhtivus, mis paneb antud iooni kiiremini liikuma.



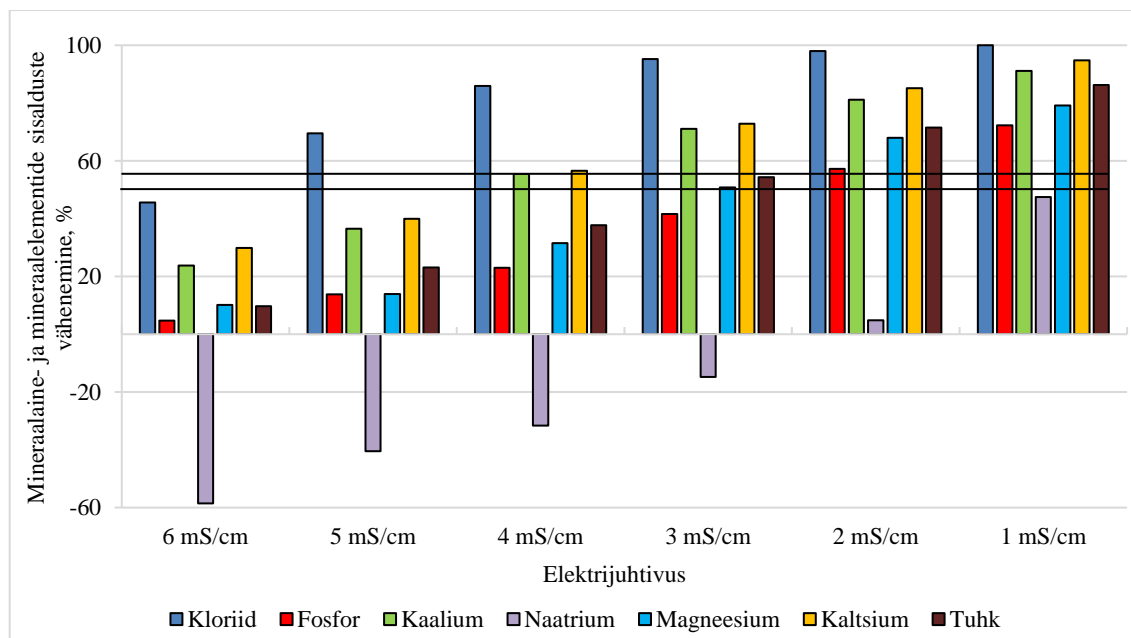
Joonis 19. Kaltsiumisisalduse muutused elektrodialüüsi käigus (veajoonitel on \pm standardhälbed)

Vaadates erinevate mineraalelementide languse seoseid lähtematerjali algse kuivainesisaldusega, selgus, et kuigi kloriidi- ja kaaliumisisalduse puhul olid need seosed keskmise tugevused ($r=-0,35$; $r=-0,37$), ei osutunud need seosed mõlemal juhul statistiliselt oluliseks ($p>0,8$). Teiste mineraalelementide puhul selgus, et mineraalelemendi langus ei sõltunud lähtematerjali algsest kuivainesisaldusest ($r=-0,01-0,12$; $p>0,82$).

Elektrijuhtivuse ja mineraalelementide languse seoste uurimisel selgus, et mida suurem on lähtematerjali elektrijuhtivus, seda suurem on mineraalelemendi sisalduse langus elektrodialüüsi käigus ($r=0,79-0,99$), kuid ükski seos ei olnud katsetulemuste vähesuse tõttu statistiliselt oluline ($p>0,82$). Tugevad seosed nimetatud näitajate vahel tulenesid sellest, et suurema elektrijuhtivusega algtoraine sisaldas rohkem mineraalelemente, mistõttu oli ka suhteline mineraalelementide langus suurem.

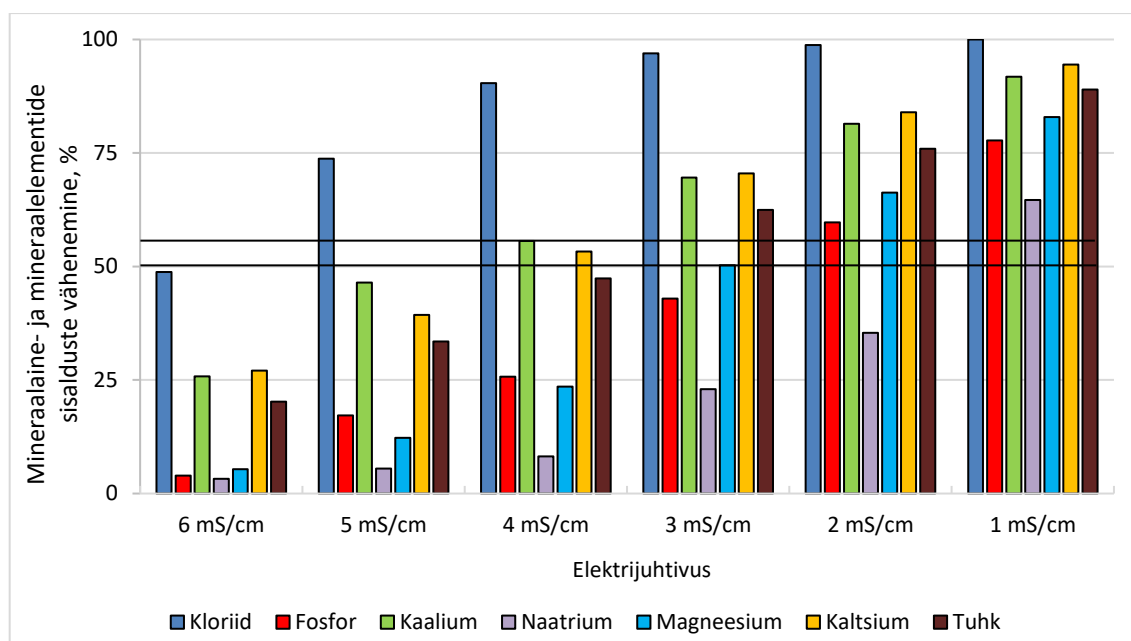
3.5. Elektrodialüüsi läbiviimise optimaalne aeg sõltuvalt toorainest

Williams *et al.* (1980: 4) ning Evdokimov *et al.* (2015: 41) sõnul piisab vadaku happelise maitse vähendamiseks 50-55%-lisest mineraalainesisalduse vähendamisest, mistõttu on nimetatud vahemik mineraalainesisalduse vähendamisel võetud edasise arutelu aluseks. Sellest lähtuvalt on vaja naturaalse vadakuga teostatud elektrodialüüsi viia läbi seni kuni vadaku elektrijuhtivus on langenud 3 mS/cm-ni (joonis 20), millele vastab ligikaudu 55%-line mineraalainesisalduse vähenemine. Kuigi 2 mS/cm elektrijuhtivuse korral on vadaku mineraalainesisaldus langenud juba üle 70%, ei ole mitmevalentsete ionide eralduse seisukohast edasine demineraliseerimine otstarbekas – magneesiumisisaldus alanes lisaks 17,1% ning kaltsiumisisaldus lisaks 12,3%. 2 mS/cm elektijuhtivuseni ei ole otstarbekas elektrodialüüsi viia läbi ka seetõttu, et peale 50%-list mineraalainesisalduse langust hakkas märgatavalt kiiremini langema ka vadaku pH, mistõttu muutub peale 50%-list demineraliseerimist vadak happelisemaks. Seega, lähtudes vadaku hapu maitse vähendamisest, jättes sealhulgas sisse võimalikult palju mitmevalentseid ioone, on naturaalse hapu vadaku elektrodialüüsi soovituslik viia läbi elektrijuhtivuseni 3 mS/cm.



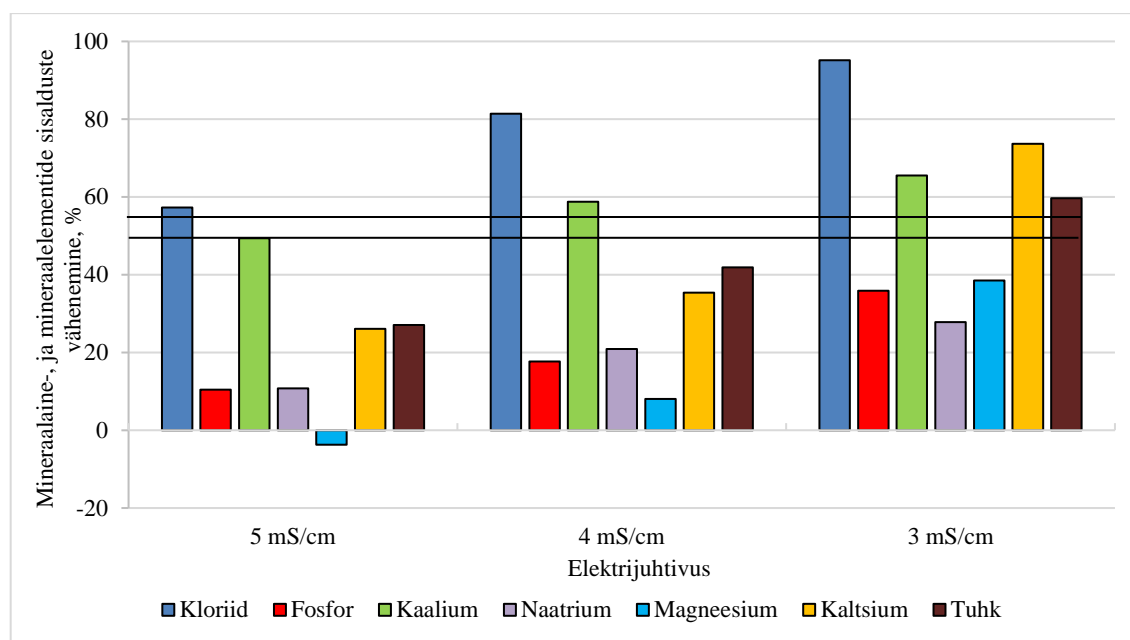
Joonis 20. ELD käigus teostatud elektrodialüüsil langenud mineraalaine- ja mineraalelementide sisaldused sõltuvalt elektrijuhtivusest (mustade joonte vahemik tähistab 50-55%-list mineraalainete eemaldust)

NFED käigus on vadaku spetsiifilise maitse vähendamiseks otstarbekas elektrodialüüsi läbi viia seni, kuni vadaku elektrijuhtivus on langenud 4-3 mS/cm-ni – selleks ajaks on mineraalainesisaldus langenud vahemikus 47-62%. Kuigi 3 mS/cm elektijuhtivuse juures on mineraalainesisalduse langus oluliselt suurem ($p=0,04$) kui 4 mS/cm juures, on selleks ajaks langenud kaltsiumi- ja magneesiumisisaldused lisaks vastavalt 17,5% ning 26,8%. Sellest lähtuvalt on vadaku happelise maitse vähendamiseks NFED katsemeetodi puhul demineraliseerimist otstarbekas viia läbi seni, kuni vadaku elektrijuhtivus elektrodialüüsi käigus on langenud 4 mS/cm-ni.



Joonis 21. NFED käigus teostatud elektrodialüüsil langenud mineraalne- ja mineraalelementide sisaldused sõltuvalt elektrijuhtivusest (mustade joonte vahemik tähistab 50-55%-list mineraalainete eemaldust)

Erinevalt NFED katsest, kus 4 mS/cm elektrijuhtivuse juures oli eraldatud ligikaudu 50% mineraalaineid, eemaldati NDFED meetodil selleks ajaks vaid natuke üle 40% mineraalaineid (joonis 22). Seega, kuigi NDFED katsel eemaldati 3 mS/cm elektrijuhtivuseks ligikaudu 30% rohkem magneesiumi ja 38% kaltsiumi kui 4 mS/cm elektrijuhtivuse ajaks, on soovitatav viia elektrodialüüsi läbi ikkagi 3 mS/cm-ni, vastasel juhul võib vadak ikkagi jääda tajutavalt soolaseks.



Joonis 22. NDFED käigus teostatud elektrodialüüsil langenud mineraalne- ja mineraalelementide sisaldused sõltuvalt elektrijuhtivusest (mustade joonte vahemik tähistab 50-55%-list mineraalainete eemaldust)

Seades vadaku demineraliseerimise eesmärgiks vähendada selle mineraalainesisaldust vaid minimaalselt, seejuures eemaldades võimalikult väikeses koguses mitmevalentseid mineraalelemente, on kõige sobilikum meetod NFED, kus nanofiltratsiooni järgselt viiakse läbi elektrodialüüs kuni lähtematerjali elektrijuhtivus on langenud 4 mS/cm-ni. Saadud osaliselt demineraliseeritud vadak võiks sobida kasutamiseks näiteks vadaku jookide toorainena.

Viies demineraliseerimist läbi aga antud katsete käigus saavutatud maksimaalse tasemeni – ELD ja NFED puhul 1 mS/cm elektrijuhtivuseni, sobiks saadud kõrgelt demineraliseeritud vadak kasutamiseks näiteks demineraliseeritud vadakupulbri tootmiseks. Erinevate allikate alusel (Demineralised... 2018; vadakupulbri tootjalt saadud väljavõtte ekspordipartneri toote spetsifikatsioonide konfidentsiaalsest infost) sisaldab DEMI 90 vadak 1-1,5% mineraalaineid. Antud kriteeriumile vastaks NFED vadakust valmistatud pulber (tabel 7) – samuti vastaks antud pulber ka erinevatele mineraalelementide sisaldustele esitatud nõuetele, v.a naatriumi ja kaltsiumi poolest. ELD vadakust valmistatud pulber vastaks mineraalainesisalduse alusel DEMI 70 pulbrile, mis võib sisaldada kuni 3% tuhka. (Demineralised... 2018) ning NDFED vadakust valmistatud pulber DEMI 40 pulbrile, sisaldades kuni 6% mineraalaineid.

Tabel 7. DEMI 90 vadakupulbrite mineraalne- ja mineraalelementide sisaldused ning antud katsete käigus saadud vadakute teoreetilised pulbri koostised (%) (suhtluses vadakupulbri tootjaga saadud väljavõtte ekspordipartneri toote spetsifikatsioonide konfidentsiaalsest infost)

	ELD	NFED	NDFED	DEMI 90 (Euroopa)	DEMI 90 (Aasia)
Mineraalained	1,54	1,24	4,54	max. 1,0	1,0
Kloriid	<0,001	<0,001	0,06	max. 0,05	0,15
Fosfor	0,32	0,26	0,75	0,08-0,175	0,08-0,3
Kaalium	0,19	0,18	0,74	0,1-0,4	0,1-0,4
Naatrium	0,32	0,21	0,44	0,04-0,12	0,01-0,12
Magneesium	0,04	0,03	0,11	max. 0,03	0,006-0,08
Kaltsium	0,12	0,12	0,58	max. 0,1	≤0,1

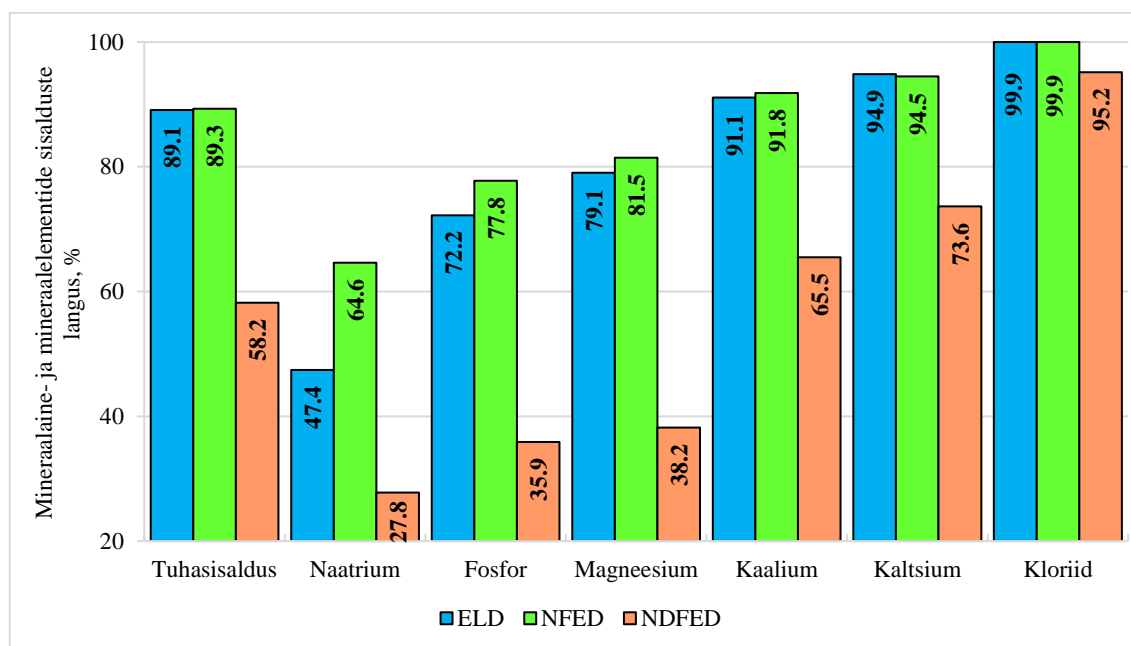
Märkus. ELD, NFED ja NDFED vadakupulbrite näitajate arvutamisel on lähtutud sellest, et pulber sisaldab 97% kuivainet (nagu Euroopa ja Aasia DEMI 90 pulbrid)

3.6. Mineraalne- ja mineraalelementide sisalduste vähenemised erinevatel katsemeetoditel

ELD käigus saavutati kokkuvõttes 89,1%-line, NFED käigus 89,3%-line ning NDFED käigus 58,2%-line demineraliseerimisaste (joonis 20). Seega on peaaegu võrdse efektiivsusega meetodid demineraliseerimiseks nii ELD kui NFED, kus elektrodialüüs teostatakse kas töötlemata vadakuga või nanofiltratsiooni kontsentraadiga. Nimetatud katsemeetodite puhul eemaldati ka mineraalelemente samas järjekorras, vastavalt $Cl > Ca > K > Mg > P > Na$, kusjuures suurim erinevus seisnes vaid naatriumi eemalduses – NFED käigus kasutatud nanofiltratsioon eemaldas naatriumi 17,2% rohkem kui ELD. Kuigi NDFED puhul oli demineraliseerimisaste oluliselt madalam kui teiste meetodite puhul, siis eemaldati sellega peaaegu sama palju kloriidi kui teistel meetoditel. Põhjuseks on diafiltratsiooni rakendamine, mis vähendas kloriidisisaldust ligikaudu 18%.

Vaadates soolasuse (Na^+ ja Cl^- ionide summa) vähenemist erinevate meetodite käigus, selgus, et kõige rohkem alanes soolasus NFED käigus – 88,2%, millele järgnes ELD (82,5%) ning NDFED (72,7%). Seega, kui eesmärgiks on vadaku soolasuse vähendamine, on kõige efektiivsem kasutada nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimist. Nano- ja diafiltratsiooni rakendamine ilma elektrodialüüsita vähendas soolasust aga vaid 23,2%, millest nanofiltratsioon vähendas soolasust 8,4% ja diafiltratsioon 14,8%. Seega on

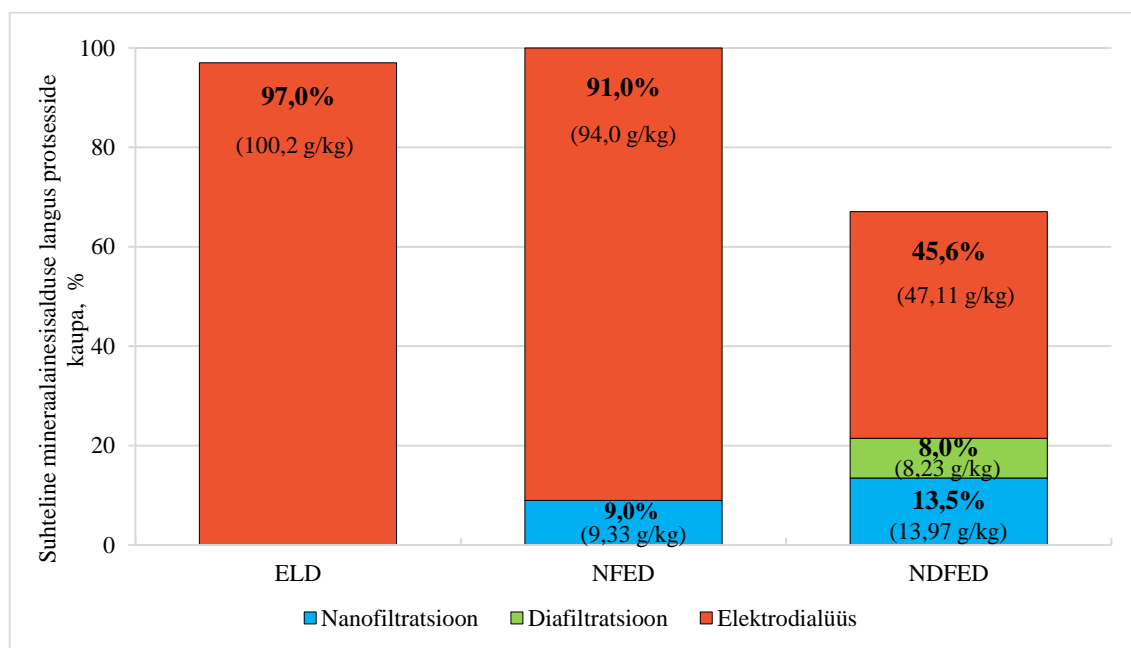
rohkemaks soolasuse vähendamiseks pikemaajalisema nanofiltratsiooni asemel efektiivsem viia läbi mitmekordne diafiltratsioon.



Joonis 20. Mineraalne- ja mineraalelementide sisalduste langused igal katsemeetodil

NFED katsemeetodi 89,3%-lise demineraliseerimise saavutamiseks eemaldati vadakust mineraalaineid 103,33 g/kg kuivaine kohta (joonis 21). Sellest 91%-lise panuse andis elektrodialüüs, seega nanofiltratsiooni panustas demineraliseerimisse vaid 9%. Kuna NFED katsemeetodi käigus toimus vadaku kõige suurem demineraliseerimine, on selle meetodi käigus eemaldatud mineraalainesisaldus võetud teiste katsemeetodite suhtes absoluutväärtuseks. Sellest lähtuvalt eemaldati ELD katsemeetodi käigus mineraalaineid 100,2 g/kg kuivaine kohta, mis moodustab NFED käigus eemaldatud mineraalainetest 97%. NDFED katsemeetodi käigus eemaldati efektiivseima demineraliseerimise meetodiga ehk NFED'ga võrreldes 67,1% mineraalaineid, kusjuures elektrodialüüs avaldas demineraliseerimisastmele suuremat mõju kui nano- ja diafiltratsioon kokku.

Seega, kui eesmärgiks on üldise mineraalainesisalduse maksimaalne vähendamine, on kõige efektiivsem kombineerida elektrodialüüsi nanofiltratsiooniga (NFED). Kuigi NFED katsemeetodpuhul eemaldati ELD katsemeetodiga võrreldes kokkuvõttes 3,13 g/kg mineraalaineid kuivaine kohta rohkem, on vajalik läbi mõelda, kas nanofiltratsiooni rakendamine nii väikese täiendava mineraalainekoguse eemalduseks on majanduslikult otstarbekas.



Joonis 21. Suhteline (NFED suhtes) mineraalainesisalduse languse jaotumine rakendatud mebraanfiltratsiooni protsesside vahel

4. KOKKUVÕTE JA JÄRELDUSED

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli: selgitada välja membraantehnoloogiate ja nende kombinatsioonide mõju nii vadaku üldisele mineraalainesisaldusele kui erinevate mineraalelementide sisalduse vähendamisele ja eelnevate filtratsioonide mõju elektrodialüüsi demineraliseerimise efektiivsusele. Lisaks, selgitada tulemuste analüüsil välja efektiivseim meetod vadaku üldise mineraalainesisalduse vähendamiseks ja efektiivseim meetod, kus vadaku optimaalse mineraalainesisalduse vähendamisega kaasneb minimaalses koguses mitmevalentsete ionide eemaldamine.

Eesmärkide saavutamiseks viidi läbi laboratoorsed filtratsioonikatsed, kasutades erinevaid membraantehnoloogiaid. ELD katsemeetodi käigus rakendati ainult elektrodialüüsi, NFED käigus kasutati lisaks elektrodialüüsile ka nanofiltratsiooni ning NDFED puhul kasutati nano- ja diafiltratsiooni ning elektrodialüüsi. Demineraliseerimise efektiivsuse hindamiseks teostati mineraalainesisalduse ning kuue mineraalelemendi (Cl, P, Na, K, Mg, Ca) sisalduse analüüsid.

Kogutud andmete analüüsi tulemuste alusel saab teha alljärgnevad järeldused:

Nanofiltratsioon

- Vadaku mineraalainesisaldus kuivaines vähenes kuni 12%.
- Mineraalelemendid alanesid vastavas järjestuses: $K > Cl \approx Na \approx Ca > P$. Magneesiumiga toimus 5%-line kontsentreerumine.

Diafiltratsioon

- Lähtematerjali mineraalainesisaldus kuivaines vähenes 9%.
- Mineraalelemendid alanesid vastavas järjestuses: $Cl > K > Na > Ca$. Magneesium kontsentreerus 20% ning fosfor 1%.

Nano- ja diafiltratsioon

- Nano- ja diafiltratsiooni kombineerides eemaldati vadaku kuivainest 21% mineraalaineid.
- Mineraalelemente eraldati vastavas järjestuses: $K > Cl > Na > Ca > P$. Magneesium kontsentreerus 26%.

- Membraanide selektiivsused mineraalainete suhtes olid nano- ja diafiltratsioonil peaaegu võrdsed (71,9% ja 71,2%). Seega, nano- ja diafiltratsioon on mineraalainete eraldamises sama efektiivsed.
- Eemaldamaks veelgi ühevalentseid ioone, on otstarbekam viia läbi pigem mitmekordne diafiltratsioon nanofiltratsiooni protsessi pikendamise asemel, kuna see eemaldab rohkem Cl ja Na ning kontsentreerib efektiivsemalt Mg kui nanofiltratsioon.

Elektrodialüüs

Eelnevate filtratsioonide mõju elektrodialüüsi demineraliseerimise efektiivsusele

- Elektrijuhtivus langes 10 minutiga keskmiselt ELD 0,55 mS/cm, NFED 0,39 mS/cm ning NDFED 0,23 mS/cm. Seega, nii nanofiltratsioon kui nano- ja diafiltratsiooni kombineerimine avaldasid negatiivset mõju elektrijuhtivuse ja demineraliseerimise kiirusele.
- Mida suurem on lähtematerjali mineraalainesisaldus kuivaines, seda kiiremini langeb elektrijuhtivus ($r=0,98$; $p=0,11$) ning seda suurem on mineraalainesisalduse langus ($r=0,90$; $p=0,28$).
- Elektrodialüüsi lähtematerjali kuivainesisalduse ja mineraalainesisalduse languse vahel seost ei leitud ($r=0,20$; $p>0,05$).

Üldise mineraalainesisalduse vähenemine

- ELD, NFED ja NDFED käigus teostatud elektrodialüüsidel olid mineraalainesisalduste vähenemised vastavalt 86,3%, 88,0% ja 50%.
- Mineraalainesisalduse langused iga katsemeetodi käigus teostatud elektrodialüüsil olid lineaarsed, seega saab elektrijuhtivuse languse abil prognoosida tooraine mineraalainesisalduse vähenemist. Elektrijuhtivuse vähenemine ühe mS/cm võrra vähendab mineraalainesisaldust vastavalt ELD 14,8%, NFED 14,9% ning NDFED 19,9%.

Erinevate mineraalelementide sisalduste vähenemised

- Ühevalentsetest ionidest eraldus elektrodialüüsiga igal katsemeetodil kõige rohkem kloriid (ELD ja NFED ~100%, NDFED 93%), millele järgnes kaalium ning seejärel naatrium. Kloriidisisalduse suure languse põhjuseks võib olla selle väike molekulmass.
- Mitmevalentsetest ionidest eraldus elektrodialüüsiga igal katsemeetodil enim kaltsium (ELD 94,7%, NFED 94,0%, NDFED 68,7%). Kaltsiumi suurem langus võrreldes ühevalentsete kaaliumi (ELD 92%, NFED 90%, NDFED 53%) ja naatriumi ionidega

(ELD 47,4%, NFED 61,6%, NDFED 11,4%) võib olla põhjustatud elektrodialüüsi mooduli membraani külge kinnitatud funktsionaalse grupi tugevast külgetõmbest mitmevalentsete ionide suhtes.

- ELD käigus eemaldati elektrodialüüsiga 47,4% naatriumi, 72,7% fosforit ning 79,1% magneesiumi, NFED käigus vastavalt 64,6%, 77,8% ning 83,2%. Seega, nanofiltratsiooni rakendamine enne elektrodialüüsi avaldas positiivset mõju naatriumi- ja fosforisisalduse vähendamisele kuid vähendas ka rohkem magneesiumisisaldust.

Efektiivseim meetod vadaku üldise mineraalainesisalduse vähendamiseks

- Kokkuvõttes saavutati katsemeetodite käigus järgnevad demineraliseerimisastmed: ELD 89,1%, NFED 89,3%, NDFED 58,2%, kusjuures NFED kasuks räägib suurim soolasuse ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ionide) vähenemine – 88,2% (ELD puhul 82,5%).
- Kuigi nanofiltratsiooni ja elektrodialüüsi kombineerimine andis parima tulemuse, ei pruugi nanofiltratsiooni lisamine elektrodialüüsile olla majanduslikult otstarbekas.
- NFED meetodil saadud vadak sobiks mineraalainesisalduse poolest DEMI 90 vadakupulbri valmistamiseks.

Efektiivseim meetod vadaku optimaalse mineraalainesisalduse vähendamiseks, eemaldades sealjuures minimaalses koguses mitmevalentseid ioone

- Kõige sobivam meetod selleks oli NFED, kus nanofiltratsioonile järgneb elektrodialüüs kuni lähtematerjali elektrijuhtivus on langenud 4 mS/cm-ni.
- Sealjuures eemaldati mineraalaineid 47%, magneesiumi 23% ning kaltsiumi 53%.
- Saadud vadak sobiks kasutamiseks näiteks vadaku jookide toorainena.

Magistritöö teostamisel tekkinud mõtted teema edasiuurimiseks:

- selgitada, mis põhjustas ELD katse alguses naatriumisisalduse suurenemise ning miks eemaldati elektrodialüüsiga nii vähe naatriumi;
- viia läbi elektrodialüüsi katsed erinevate funktsionaalsete rühmade membraanidega;
- teostada demineraliseeritud vadakute sensoorne hindamine sõltuvalt elektrijuhtivusest;
- viia läbi demineraliseeritud vadakutega tootearenduskatsed nii vadakujoogi kui pulbri valmistamiseks.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Affertsholt, T.** (2009). International Whey Market Overview. – ADPI/ABI Annual Conference. 3A Business Consulting.
- Ali, M. B. S., Mnif, A., Hamrouni, B., Dhahbi, M.** (2010). Electrodialytic desalination of brackish water: effect of process parameters and water characteristics. – *Ionics*. Vol. 16, pp. 621-629.
- Baker, R. W.** (2004). Membrane Technology and Applications, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 535 pp.
- Bazinet, L.** (2015). Electrodialysis applications on dairy ingredients separation. /Edited by K. Hu, J. M. Dickson. Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation, First Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 267 pp.
- Bazinet, L.** (2005). Electrodialytic Phenomena and Their Applications in the Dairy Industry: A Review. – *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Vol. 45, No. 4, pp. 307-326.
- Bouchoux, A., Roux-de Balman, H., Lutin, F.** (2006). Investigation of nanofiltration as a purification step for lactic acid production processes based on conventional and bipolar electrodialysis operations. – *Separation and Purification Technology*. Vol. 52, pp. 266-273.
- Božanić, R., Barukčić, I., Lisak, K.** (2014). Possibilities of Whey Utilisation. – *Austin Journal of Nutrition and Food Science*. Vol. 2, No. 7, pp. 1-7.
- Bruggen, B., V., Koninckx, A., Vandecasteele, C.** (2004). Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. – *Water Research*. Vol. 38, pp. 1347-1353.
- * **Caric, M.** (1990). Technology and milk products, dried and concentrated. Beograd. 1990, viidatud: Božanić, R., Barukčić, I., Lisak, K. (2014). Possibilities of Whey Utilisation. – *Austin Journal of Nutrition and Food Science*. Vol. 2, No. 7, lk 3 vahendusel.
- Casademont, C., Farias, M. A., Pourcelly, G., Bazinet, L.** (2008). Impact of electrodialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios. – *Journal of Membrane Science*. Vol. 325, pp. 570-579.
- Chandrapala, J., Duke, M. C., Gray, S. R., Weeks, M., Palmer, M., Vasiljevic, T.** (2016). Nanofiltration and nanodiafiltration of acid whey as a function of pH and temperature. – *Separation and Purification Technology*. Vol. 160, pp. 18-27.
- Chen, G. Q., Eschbach, F. I. I., Weeks, M., Gras, S. L., Kentish, S. E.** (2016). Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis. – *Separation and Purification Technology*. Vol. 158, pp. 230-237.

- Dec, B., Chojnowski, W.** (2007). Application of nanofiltration for demineralization and deacidification of twarog acid whey. – *Polish Journal of Natural Science*. Vol. 22, No. 2, pp. 320-332.
- Dec, B., Chojnowski, W.** (2006). Characteristic of acid whey powder partially demineralised by nanofiltration. – *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. Vol. 15, No. 56, pp 87–90.
- Demineralised whey powders. – *Valio Ltd.* <https://www.valio.com/ingredients/whey-powders/> (12.04.2018)
- de Wit, J. N.** (2001). Lecturer`s handbook on whey and whey products: First Edition. Belgium: European Whey Products Association. 88 pp.
- Diblikova, L., Curda, L., Homolova, K.** (2010). Electrodialysis in whey desalting process. – *Desalination and Water Treatment*. Vol. 14, No. 1-3, pp. 208-213.
- Djuric, M., Caric, M., Milanovic, S., Tekic, M., Panic, M.** (2004). Development of whey-based beverages. – *European Food Research and Technology*. Vol. 219, pp. 321–328.
- Electrodialysis unit EDR-Z/Heterogeneous ion-exchange RALEX membranes/ Electrodialysis module ED(R)-Z/10. (2012). Technical documentation. MemBrain s.r.o.
- Erala, S.** (12.09.2009). Uued tooted: vadakujoogid Farmilt. – *Postimees*. [WWW] <http://naine24.postimees.ee/151857/uued-tooted-vadakujoogid-farmilt> (12.03.2016).
- Evdokimov, I. A., Volodin, D. N., Misyura, V. A., Zolotareva, M. S., Shramko, M. I.** (2015). Functional fermented milk desserts based on acid whey. – *Foods and Raw Materials*. Vol. 3, No. 2, pp. 40-48.
- Forecast volume of cheese produced in the European Union (EU 28) from 2015 to 2026*. (2017). – The Statistics Portal. [WWW] <https://www.statista.com/statistics/546995/cheese-production-volume-european-union-28/> (21.03.2018)
- Greiter, M., Novalin, S., Wendland, M.** (2002). Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. – *Journal of Membrane Science*, Vol. 210, pp. 91–102.
- Gupte, A. M., Nair, J. S.** (2010). Galactosidase production and ethanol fermentation from whey using *Kluyveromyces marxianus* NCIM 3551. – *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 69, pp. 855–859.
- * **Horvath, A. L.** (1985). Handbook of aqueous electrolyte solutions: physical properties, estimation and correlation methods. Chichester: Horwood, viidatud: Bruggen, B., V., Koninckx, A., Vandecasteele, C. (2004). Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. – *Water Research*. Vol. 38, lk 1349 vahendusel.

- Jelen, P.** (2002). Whey Processing: Demineralization. Edit. H. Roginski, J. W. Fuquay, P. F. Fox. Encyclopedia of Dairy Sciences, 2nd edition. Volume 4. Academic Press, Elsevier Science Ltd. 2739-2745.
- * **Jelicic, I., Božanic, R., Tratnik L.J., Lisak, K.** (2010). Possibilities of application of non traditional processing methods in the dairy industry. – *Mljekarstvo*. Vol. 60, pp.113-126, viidatud: Božanić, R., Barukčić, I., Lisak, K. (2014). Possibilities of Whey Utilisation. – *Austin Journal of Nutrition and Food Science*. Vol. 2, No. 7, lk 2 vahendusel.
- Jeličić, I., Božanić, R., Tratnik, L.** (2008). Whey-based beverages- a new generation of dairy products. – *Mljekarstvo*. Vol. 58, No. 3, pp. 257–274.
- Juustu- ja sulatatud juustutooted. Kloriidisisalduse määramine. Potentsiomeetiline tiitrimismeetod. EVS-EN ISO 5943 V2:2006
- Kiis, A., Mahla, T.** (2004). Piimatöötlemise protsessid ja aparaadid. Tartu: Halo Kirjastus. 186 lk.
- Kentish, S., E., Rice, G.** (2015). Demineralization of dairy streams and dairy mineral recovery using nanofiltration. /Toim. K. Hu, J. M. Dickson. Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation. UK: John Wiley & Sons, Ltd. Pp. 112–138.
- * **Knipschildt, M.E., Andersen, G.G.** (1994). Drying of milk and milk products. /Edited by R.K. Robinson. Modern Dairy Technology. US: Springer. Pp. 159-254, viidatud: Chen, G. Q., Eschbach, F. I. I., Weeks, M., Gras, S. L., Kentish, S. E. (2016). Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis. – *Separation and Purification Technology*. Vol. 158, lk 230 vahendusel.
- Laikoja, K.** (2001). Piima mehaaniline ja kuumtöötlemine. /Toim. A.Olkonen. Piimanduse Käsiraamat. Tartu: Eesti Põllumajandusülikooli Kirjastus. 258–278 lk.
- * **Mathur, B., Shahani, K.** (1979). Use of total whey constitutes for human foods. – *Journal of Dairy Science*. Vol. 62, pp. 99-105, viidatud: Alsaed, A., K, Ahmad, R., Aldoomu, H., Abd el-qader, S., Saleh, D., Sakejha, H., Mustafa, L. (2013). Characterization, Concentration and Utilization of Sweet and Acid Whey. – *Pakistan Journal of Nutrition*. lk 1 vahendusel.
- Millipore Corporation. (2003). Protein Concentration and Diafiltration by Tangential Flow Filtration. 24 pp.
- Milk and milk products – Determination of calcium of sodium, potassium and magnesium contents – Atomic absorption spectrometric method. ISO 8070:2007 / IDF 119:2007.
- Milk, cream and evaporated milk – Determination of total solids content (Reference method). ISO 6731: 2010 (IDF 21:2010).
- Milk – Determination of total phosphorus content – Method using molecular absorption spectrometry. ISO 9874: 2006.
- Mohhamadi, T., Razmi, A., Sadrzadeh, M.** (2004). Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. – *Desalination*. Vol. 167, pp. 379-385.

- Mälgand, L.** (2016). Membraantehnoloogiate kasutamine hapu vadaku laktoosi- ja mineraalainesisalduse vähendamiseks. (Bakalaureusetöö). Eesti Maaülikooli veterinaarmeditsiini ja loomakasvatuse instituut. Tartu.
- Pan, K., Song, Q., Wang, L., Cao, Bing.** (2011). A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane. – *Desalination*. Vol. 267, pp. 217-221.
- Perez, A., Andres, L. J., Alvarez, R., Coca, J.** (1994). Electrodialysis of whey permeates and retentates obtained by ultrafiltration. – *Journal of Food Process Engineering*. Vol. 17, pp. 177-190.
- Pitsi et al.** (2015). Eesti toitumis- ja liikumissoovitused. Tervise Arengu Instituut. Tallinn, 2017. 337 lk.
- Pourcelly, G.** (2002). Electrodialysis with Bipolar Membranes: Principles, Optimization, and Applications. – *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 38, No. 8, pp. 919-926.
- Reverse osmosis ultrafiltration unit FT18. (2005). Instruction manual. Armfield Ltd.
- Roman, A., Vatai, G., Ittzes, A., Kovacs, Z., Cermak, P.** (2012). Modeling of diafiltration processes for demineralization of acid whey: an empirical approach. 8 pp.
- Roman, A., Wang, J., Csanadi, J., Hodur, C., Vatai, G.** (2009). Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. – *Desalination*. Vol. 241, pp. 288-295.
- Sady, M., Jaworska, G., Grega, T., Bernas, E., Domagala, J.** (2013). Application of acid whey in orange drink production. – *Food Technology Biotechnology*. Vol. 51, No. 2, pp 266-277.
- Schwartz, B.** (2003). Diafiltration: A Fast, Efficient Method for Desalting, or Buffer Exchange of Biological Samples. Scientific & Technical Report. Pall Life Sciences.
- * **Shrestha, A.K., Adhikari, B.P., Howes, T.E., Bhandari B.R.** (2006). Effect of lactic acid on spray drying behavior of acid-whey and study of their glass transition temperature. – *Journal of Food Science Technology*. Pp. 57–62, viidatud: Chen, G. Q., Eschbach, F. I. I., Weeks, M., Gras, S. L., Kentish, S. E. (2016). Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis. – *Separation and Purification Technology*. Vol. 158, lk 230, 231 vahendusel.
- Singh, A. K., Singh, K.** (2012). Study on hydrolysis of lactose in whey by use of immobilized enzyme technology for production of instant energy drink. – *Advance Journal of Food Science and Technology*. Vol. 4, No. 2, pp. 84–90.
- Smith, K.** (2013). Commercial Membrane Technology. /Toim. A. Y. Tamime. Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications. UK: Blackwell Publishing Ltd. Pp. 52–72.
- Smith, K.** (2013). Development of Membrane Processes. /Toim. A. Y. Tamime. Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications. UK: Blackwell Publishing Ltd. Pp. 1–16.
- * **Smithers, G.** (2008). Whey and whey proteins – From „gutter to gold“. – *International Dairy Journal*. Vol. 18, pp. 695-704, viidatud: Božanić, R., Barukčić, I., Lisak, K. (2014). Possibilities of Whey Utilisation. – *Austin Journal of Nutrition and Food Science*. Vol 2, No. 7, pp. 1-7.

- SPX Corporation. (2008). Dairy Technology. Denmark.
- Standard for whey powders. Codex Standard 289-1995. (1995). – FAO. 3 pp.
- Strathmann, H.** (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new application. – Desalination. Vol. 264, pp. 268-288.
- Theoleyre, M-A., Gula, F.** (2004). Purification of food streams by combining ion exchange and membranes technologies: Application of decalcification in the whey industry. – *International Conference Engineering and Food*. France, 6 pp.
- TO22: Toiduainete tootmine. (andmed uuendatud 07.09.2015). – *Eesti Statistika andmebaas*. [WWW] <http://www.stat.ee> (05.03.2018).
- * **Tratnik, L. J.** (1998). Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija, Hrvatska mljekarska Udruga, Zagreb, viidatud: Jeličić, I., Božanić, R., Tratnik, L. (2008). Whey-based beverages- a new generation of dairy products. – *Mljekarstvo*. Vol. 58, No. 3, lk 259 vahendusel.
- Tsakali, E., Petrotos, K., D' Alessandro, A., Goulas. P.** (2010). A review on whey composition and the methods used for its utilization for food and pharmaceutical products. – Conference: 6th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry, Portugal, pp. 1–8.
- Veekaitse nõuded väetise- ja sõnnikuhoidlatele ning siloladustamiskohtadele ja sõnniku, silomahla ja muude väetiste kasutamise ja hoidmise nõuded. (vastu võetud 28.08.2001, muudetud, viimati jõustunud 01.07.2014). – *Riigi Teataja* [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/1090720130123> (03.04.2018).
- Walstra, P., Wouters, J. T. M., Geurts, T. J.** (2006). Dairy science and technology: Second Edition. Boca Raton: CRC Press. 763 pp.
- Williams, A. W., Kline, H. A.** (1980). Electrodialysis of acid whey. United States Patent. Ohio. 6 pp.
- Burling, H.** (2002). Demineralization. Edit. H. Roginski, J. W. Fuquay, P. F. Fox. Encyclopedia of Dairy Sciences, 2nd edition. Volume 4. Academic Press, Elsevier Science Ltd. Pp. 2745-2751.
- Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Pinoy, L., Bruggen, B. V.** (2011). Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation. – *Journal of Membrane Science*. Vol. 378, pp. 101-110.

DEMINERALIZATION OF ACID WHEY BY USING MEMBRANE TECHNOLOGIES

Summary

Acid whey is a valuable by-product from curd and cottage cheese production. Its valorising and using in human food is limited due to the high acidity and ash content, which makes its taste salty. Whey also has a high organic matter content, which makes it one of the most polluting by-products in the food industry. Emerging amounts of whey are in growing trend and nowadays trends in food industry focuses on health-promoting properties of food products. Thus, there are developed many demineralization methods to improve whey characteristics in order to enable its use in human food. The most common method is membrane technology, with high possibility to remove different amount of mineral elements, depending on what products are made of demineralized whey.

The aim of this thesis was to evaluate the effects of membrane technologies and their combinations, not only for the overall ash content reduction of whey but also the reduction of the content of different mineral elements. In addition to that, to evaluate the effects on previous filtrations of the efficiency of demineralization rate of electrodialysis. The purpose of this study was also to find out the most efficient methods for decreasing the overall ash content of whey, while considering also the multivalent ions minimal removal.

To achieve these goals, membrane filtration experiments were carried out, using different membrane technologies and their combinations. There were three methods used - in ELD method electrodialysis was used, in NFED method both nanofiltration and electrodialysis were used and in NDFED method electrodialysis was used in addition to nano- and diafiltration. To evaluate demineralization effectiveness, conductivity, ash and six mineral elements (Cl, K, Na, P, Mg, Ca) contents were measured.

Based on the results of the experiments, the following conclusions can be drawn:

Nanofiltration

- The ash content of whey in the dry matter decreased by 12%.
- Mineral elements were removed in the corresponding order: $K > Cl \approx Na \approx Ca > P$, therefore Mg concentrated by 5%.

Diafiltration

- The ash content of the source material in the dry matter decreased by 9%.
- Mineral elements concentrations were lowered in the corresponding order: $\text{Cl} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ca}$. Magnesium concentrated by 20% and phosphorus by 1%.

Nano- and diafiltration

- Combination of nano- and diafiltration the ash content of the dry matter from whey decreased by 21%.
- Mineral elements were separated in the following order: $\text{K} > \text{Cl} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{P}$. Thus magnesium concentrated by 26%.
- Membrane selectivity of ash was almost equal compared to nano- and diafiltration (71,9% and 71,2% respectively). Thus, nano- and diafiltrations are equally effective in separating minerals.
- To remove even more monovalent ions, it is more reasonable to carry out multiple diafiltration, instead of extending the nanofiltration process, because it removes more Cl and Na and concentrates more efficiently Mg than nanofiltration.

Electrodialysis

Effect of previous filtration on the efficiency of electrodialysis demineralization

- The average decrease of electrical conductivity in 10 minutes was in ELD method 0,55 mS/cm, in NFED method 0,39 mS/cm and in NDFED method 0,23 mS/cm. Thus, both nanofiltration and combination of nano- and diafiltration had negative impact on conductivity and demineralization reduction velocity.
- The higher the ash content of the source material in the dry matter was, the faster and more the electrical conductivity ($r=0,98$; $p=0,11$) and the ash content decreased ($r=0,90$; $p=0,28$).
- There was no relation between the dry matter content of the source material and the decrease of the ash content ($r=0,20$; $p>0,05$).

Reduction of total ash content

- In electrodialysis, the ash content decreased in different methods as following: in ELD by 86,3%, in NFED by 88% and in NDFED by 50%.
- The decrease in the ash content during each electrodialysis carried out at different methods was linear, thus the removed amount of ash in the source material can be predicted by decrease of electrical conductivity. The reduction of electrical conductivity

by one mS/cm reduces the ash content in ELD method by 14,8%, in NFED by 14,7% and in NDFED by 19,9%.

Decreases in the contents of different mineral elements

- Compared to other monovalent ions, chloride concentration decreased in every method the most (in ELD and NFED by ~ 100%, in NDFED by 93%), followed by potassium and sodium. The high drop in chloride can be due to its low molecular weight.
- The concentration of calcium decreased the most compared to other multivalent ions (in ELD by 94,7%, in NFED by 94,0%, in NDFED by 68,7%). The higher decrease in calcium compared to monovalent potassium (in ELD by 92%, in NFED by 90%, in NDFED by 53%) and sodium ions (in ELD by 47,4%, in NFED by 61,6%, in NDFED by 11,4%) may be caused by a strong attraction to multivalent ions by functional group, which is attached to the membrane of the electrodialysis module.
- In ELD method, the electrodialysis removed 47,4% of sodium, 72,7% of phosphorus and 79,1% of magnesium. In NDFED method, the reduction of these mineral elements were respectively 64,6%, 77,8% and 83,2%. Thus, the use of nanofiltration prior to electrodialysis had a positive effect on the reduction of sodium and phosphorus, but also reduced the magnesium content.

The most effective method for reducing the overall ash content of whey

- In summary, the following demineralization rates were achieved during following methods: in ELD 89,1%, in NFED 89,3%, in NDFED 58,2%. Wherein the salinity ($\text{Na}^+ + \text{C}^-$ ions) decreased the most in NFED method – 88,2% (in ELD 82,5%).
- Although the combination of nanofiltration and electrodialysis produced the best results in demineralization rate, the addition of nanofiltration to electrodialysis may not be economically feasible.
- Demineralized whey obtained from NFED method would be the most suitable for the preparation of DEMI 90 whey powder in terms of the low ash content.

The most effective method for reducing whey's optimal ash content by removing the minimum amount of multivalent ions

- The most suitable method for this was NFED, where nanofiltration was followed by electrodialysis until the conductivity of the source material was dropped to 4 mS/cm.
- The total ash content decreased by 47%, magnesium by 23% and calcium by 53%, so this whey is the most suitable for use as a raw material for whey drinks.

**Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks
ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta**

Mina, Liina Mälgand,
(sünnipäev 09/03/1994)

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö
Membraantehnoloogiate kasutamine hapu vadaku demineraliseerimiseks,

mille juhendajad on Ivi Jõudu, Tauno Mahla, Hannes Mootse,

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
 - 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
 - 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks
- kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

allkiri

Tartu, 22.05.2018

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

Ivi Jõudu _____
(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)

Tauno Mahla _____
(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)

Hannes Mootse _____
(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)